НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 78
сентябрь
2012

Научный журнал | Основан в январе 1925 года | Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

ЧОРНЕНЬКА Н.В., ВОЛКОВ С.В. Синтез і структура різнолігандного комплексу паладію(II) з гліцином та аспарагіновою кислотою 3

КОБИЛЯНСЬКА С.Д., В'ЮНОВ О.І., БІЛОУС А.Г. Структурні особливості та природа іонної провідності в системах $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ та $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\square\{Nb,Ta\}_2O_6$ 7

РОГОВЦОВ О.О., ЖЕЛЄЗНОВА Л.І., МАЗУРЕНКО Є.А. Синтез, будова та властивості форміатів заліза 15

ЗІНОВІК М.А., ЗІНОВІК О.В. Термодинаміка оксидів зі структурою шпінелі системи Co_3O_4—Mn_3O_4—Fe_3O_4 19

ФРЕЇК Д.М., ГОРІЧОК І.В., ШЕВЧУК М.О. Термодинаміка власних точкових дефектів і область гомогенності моносульфіду самарію 25

КОТОВА Н.В., УСЕНКО Н.І., СУДАВЦОВА В.С. Особливості взаємодії компонентів у рідких сплавах систем Ni—елемент IV періоду 30

Електрохімія

СТЕЗЕРЯНСЬКИЙ Е.А., УДОД І.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Кінетика електрохімічного відновлення тіосульфатних комплексів міді (I) 35

КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., БЕРСІРОВА О.Л. Квантово-хімічне дослідження розряду ціанідних комплексів срібла (I) 41

ХОВАНЕЦЬ І.В., ТКАЧУК М.М., НЕЧИПОРУК В.В. Множинність стаціонарних станів та осциляцій в електрохімічних системах з одним електроактивним компонентом на окисно-відновних електродах 46

Хімія високомолекулярних сполук

НАДТОКА О.М., СИРОМЯТНІКОВ В.Г. *Цис-транс*-ізомеризація та фотоіндукована орієнтація в поліметакрилатах з бічними азобензольними фрагментами в залежності від умов опромінення 52

ГУДЗЕНКО Н.В., ГРИЩЕНКО В.К., БАРАНЦОВА А.В., БУБНОВА А.С., БУСЬКО Н.А. Функціоналізовані олігомери і кополігомери на основі вуглеводневих мономерів та азоініціаторів 58

БАБИЧ І.В., РЯБОВ С.В., СІНЕЛЬНІКОВ С.І., ЛАПТІЙ С.В., КЕРЧА Ю.Ю. Синтез та сорбційні характеристики молекулярно-імпринтованих полімерів на основі модифікованих циклодекстринів 64

Бібліотека інституту
загальної та неорганічної
хімії Академії наук України
Інв. №

© Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, 2012

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ЧОРНЕНЬКА Н.В., ВОЛКОВ С.В. Синтез и строение разнолигандного комплекса палладия(II) с глицином и аспарагиновой кислотой 3

КОБЫЛЯНСКАЯ С.Д., ВЫОНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Структурные особенности и природа ионной проводимости в системах $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ и $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\square\{Nb,Ta\}_2O_6$ . . . 7

РОГОВЦОВ А.А., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., МАЗУРЕНКО Е.А. Синтез, строение и свойства формиатов железа 15

ЗИНОВИК М.А., ЗИНОВИК Е.В. Термодинамика оксидов со структурой шпинели системы Co_3O_4—Mn_3O_4—Fe_3O_4 19

ФРЕИК Д.М., ГОРИЧОК И.В., ШЕВЧУК М.О. Термодинамика собственных точечных дефектов и область гомогенности моносульфида самария 25

КОТОВА Н.В., УСЕНКО П.И., СУДАВЦОВА В.С. Особенности взаимодействия компонентов в жидких сплавах систем Ni—элемент IV периода 30

Электрохимия

СТЕЗЕРЯНСКИЙ Э.А., УДОД И.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Кинетика электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди (I) 35

КУБЛАНОВСКИЙ В.С., БЕРСИРОВА О.Л. Квантово-химическое исследование разряда цианидных комплексов серебра (I) 41

ХОВАНЕЦ Н.В., ТКАЧУК М.М., НЕЧИПОРУК В.В. Множественность стационарных состояний и осцилляций в электрохимических системах с одним электроактивным компонентом на окислительно-восстановительных электродах 46

Химия высокомолекулярных соединений

НАДГОКА О.Н., СЫРОМЯТНИКОВ В.Г. *Цис-транс*-изомеризация и фотоиндуцированная ориентация в полиметакрилатах с боковыми азобензольными фрагментами в зависимости от условий облучения 52

ГУДЗЕНКО Н.В., ГРИЩЕНКО В.К., БАРАНЦОВА А.В., БУБНОВА А.С., БУСЬКО Н.А. Функционализированные олигомеры и соолигомеры на основе углеводородных мономеров и азоинициаторов 58

БАБИЧ И.В., РЯБОВ С.В., СИНЕЛЬНИКОВ С.И., ЛАПТИЙ С.В., КЕРЧА Ю.Ю. Синтез и сорбционные характеристики молекулярно-импринтированных полимеров на основе модифицированных циклодекстринов 64

Содержание журнала № 10 см. на с. 69

УДК 546.98:547.1-32-304.2

Н.В.Чорненька, С.В.Волков

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II) С ГЛИЦИНОМ И АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Синтезирован разнолигандный комплекс палладия(II) с глицином и аспарагиновой кислотой, состав и строение которого изучены химическим, дифференциально-термическим, рентгенофазовым, ИК-, ЯМР и ЭСП-спектроскопическими методами. По результатам исследований предложена биденатная координация палладием(II) лигандов донорными атомами азота и кислорода, формирующими координационный узел комплекса [$Pd2N_{амин}2O_{карбокс}$] искаженно-квадратного *цис*-строения, при этом внешняя сфера комплекса дополнена двумя молекулами воды до *цис*-[PdGlyHAsp]·$2H_2O$.

ВВЕДЕНИЕ. Поисковые синтетические работы новых противоопухолевых соединений палладия ведутся на протяжении последних четырех десятилетий [1–4] и небезуспешно [5, 6]. Используя аминокислоты в качестве лигандов при синтезе координационных соединений металлов, можно глубже понять механизм их взаимодействия с молекулами биологических систем. Наличие амино- и карбоксильной групп в глицине и аспарагиновой кислоте позволяет им участвовать в комплексообразовании с палладием(II) как моно-, так и полидентатными способами [7, 8].

Ранее были синтезированы и изучены комплексы палладия(II) с глицином [9–11] и аспарагиновой кислотой [12], преобладающие в виде растворимых хелатных комплексов в водном растворе или при двойном избытке лигандов к металлу — выпадающие в виде кристаллов комплексной соли *цис*-изомерной формы. Интерес к синтезу разнолигандного комплекса палладия (II) с аминокислотами обусловлен все той же возможностью использования их как потенциальных медико-биологических субстанций.

Цель работы — исследование взаимодействия палладия(II) с глицином и L-аспарагиновой кислотой и установление строения такого координационного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез комплексного соединения проводили следующим образом. В качестве исходных веществ использовали дихлорид палладия ($PdCl_2$), глицин (HGly) и L-аспарагиновую кислоту (H_2Asp) марки ч.д.а., синтез осуществляли при комнатной температуре. При смешивании водных растворов аминокислот с палладиевой солью в соотношении $PdCl_2 : HGly : H_2Asp$ = 1:1:1 спустя 2 сут образовывался осадок игольчатой формы светло-желтого цвета, который промывали бидистиллированной водой, этанолом и сушили при 40–50 °С.

Состав и строение полученного соединения исследовали химическим, дифференциально-термическим, рентгенофазовым, ИК-, ЯМР и ЭСП-спектроскопическими методами.

Рентгенофазовый анализ синтезированного разнолигандного комплекса палладия(II), *цис*-диглицинатного (*cis*-$PdGly_2$) и *цис*-диаспарагинатного (*cis*-$Pd(HAsp)_2$) комплексов палладия(II) выполняли на дифрактометре ДРОН-3М с монохроматическим CuK_α-излучением в пошаговом режиме с шагом 0.04 и выдержкой 4 с. Сравнение полученных рентгенограмм подтвердило индивидуальность синтезированного комплекса.

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q 1500 D с компьютерной регистрацией термоэффектов в интервале 20–500 ^oC со скоростью 5 град·мин$^{-1}$, в качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3. Начиная со 186 ^oC происходит плавление с постепенным выгоранием органической части и разложением комплекса. По потере массы образца с повышением температуры установлено присутствие двух молекул воды во внешней сфере предполагаемого разнолигандного комплекса палладия(II) с глицином и аспарагиновой кислотой.

© Н.В.Чорненька, С.В.Волков , 2012

Элементный анализ по палладию проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре SP-9 фирмы PYE UNICAM. К общей молекулярной массе комплекса (Mr = 348.42 г·моль$^{-1}$) расчетное процентное содержание палладия, углерода, водорода и азота составляет соответственно 30.54, 20.66, 4.00 и 8.03. Элементный анализ подтвердил предполагаемый состав комплекса, обнаружив следующее процентное соотношение атомов Pd, C, H и N: 30.24, 21.00, 3.82 и 7.91 соответственно.

ИК-спектры записаны на спектрофотометре Specord-80M в таблетках KBr. Интерпретацию полученного спектра, с учетом литературных данных, проводили, сравнивая спектры исходных аминокислот и полученного соединения. На ИК-спектрах глицина и аспарагиновой кислоты видны все характеристичные колебания [13–15]. Подобные полосы поглощения проявляются и в спектре синтезированного соединения (рис. 1), хотя их меньше в области 1500–500 см$^{-1}$ и они более структурированы и интенсивны. На ИК-спектрах глицина и аспарагиновой кислоты в области 3600—2500 см$^{-1}$ присутствуют полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям групп O–H, N–H и C–H. Для аминокислот, находящихся в цвиттер-ионном состоянии, а таковыми являются HGly и H_2Asp, также в этой области проявляется полоса поглощения валентного колебания группы NH_3^+. Идентификация валентных колебаний аминной группы особенно затруднена из-за образования водородных связей и присутствия гидроксильной группы. Поэтому на экспериментально полученных спектрах видны только широкие размытые интенсивные полосы при 3020 и 3003 см$^{-1}$ для глицина и аспарагиновой кислоты соответственно. Иная ситуация в этой области для синтезированного комплекса. Широкая средней интенсивности полоса поглощения 3606 см$^{-1}$ отвечает валентному колебанию свободной OH-группы, которая может быть отнесена к β-гидроксогруппе аспарагиновой кислоты. Две полосы поглощения одинаковой интенсивности (3216 и 3123 см$^{-1}$), скорее всего, соответствуют валентным колебаниям аминных групп, которые более четко проявляются вследствие комплексообразования. Максимумы 1611 и 1420 см$^{-1}$ для HGly и 1609, 1416 см$^{-1}$ для H_2Asp отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы COO^-. Для

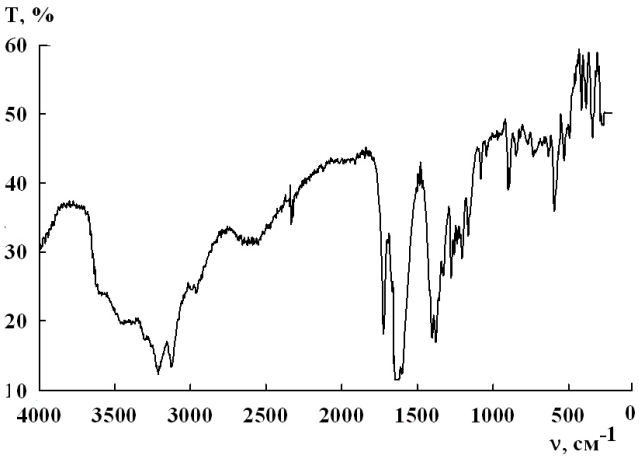


Рис. 1. ИК-спектр разнолигандного глицинатно-аспарагинатного комплекса палладия(II).

синтезированного комплекса этим колебаниям отвечают полосы ИК-поглощения 1638 и 1404 см$^{-1}$, что может указывать на монодентатную координацию карбоксильной группы к металлу [16]. Частота 1600 см$^{-1}$ соответствует деформационному колебанию воды, содержащейся в комплексе. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей Pd–O и Pd–N, должны находиться в интервале 550–300 см$^{-1}$ и, хотя их сложно выделить из ряда других в этой области, узкие полосы поглощения одинаковой средней интенсивности 413 и 385 см$^{-1}$, отсутствующие на спектрах обеих аминокислот, следует соотнести с колебаниями связи Pd–N.

Таким образом, учитывая выявленные максимумы ИК-полос поглощения в спектре синтезированного соединения, можно говорить о бидентатности аминокислотных лигандов и их координации к атому палладия посредством амино- и гидроксогрупп, скорее в *цис*-изомерной форме (из-за наличия двух полос ν(Pd–N)). Схематическое изображение синтезированного комплекса показано на рис. 2.

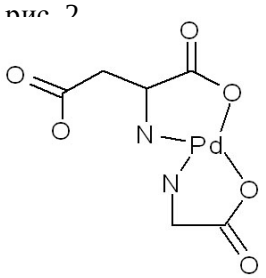


Рис. 2. Разнолигандный глицинатно-аспарагинатный комплекс палладия(II).

ЯМР-спектры ^{1}H для исходных аминокислот и синтезированного комплекса получены на спектрометре Bruker NMR 400 MHz в дейтерированной воде (D_2O) (в качестве стандарта для измерений химических сдвигов протонов использовали тетраметилсилан). Спектр глицина характеризуется одним сигналом $\delta = 3.526$ м.д., соответствующим CH_2-группе, которая в полученном комплексе проявляется при $\delta = 3.645$ м.д. На спектре аспарагиновой кислоты CH_2-группе соответствует мультиплет 2.922–2.732 м.д., а в синтезированном комплексе палладия(II) наблюдается четкий пик $\delta = 2.954$ м.д. Группа CH на спектре аспарагиновой кислоты проявляется мультиплетом 3.984–3.954 м.д., а в синтезированном комплексе — сигналом при $\delta = 4.082$ м.д. Как видно, отсутствие мультиплетов и смещение сигналов в сторону более слабого поля по сравнению с ЯМР-сигналами групп CH и CH_2 в свободных молекулах обязано образованию комплекса палладия(II) с глицином и аспарагиновой кислотой.

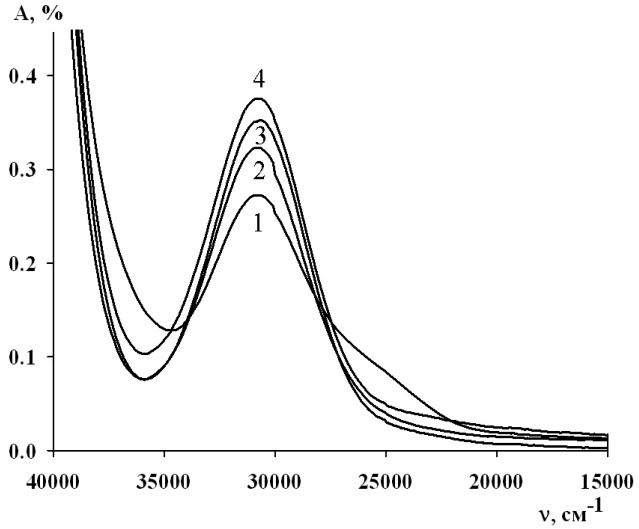


Рис. 3. Электронные спектры поглощения разнолигандного глицинатно-аспарагинатного комплекса палладия(II) в растворе состава, моль·л$^{-1}$: $NaClO_4$ — 1, PdGlyHAsp — 0.001 при различных pH (*1* — 2.3; *2* — 3.7, *3* — 7.25, *4* — 9.06).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записаны на спектрофотометре Specord-40M в кварцевой кювете ($l = 1$ см) для характеристики координационного узла комплекса. Максимумы полос поглощения ЭСП комплекса в водном растворе 1 M $NaClO_4$, содержащем 0.001 моль·л$^{-1}$ синтезированного комплекса, составили 30800 см$^{-1}$ при pH 2.30, 3.70, 7.25 и 9.06 (рис. 3).

Для определения состава хромофора комплекса использовали сравнение экспериментальных и расчетных положений максимумов полос поглощения ЭСП. В случае образования разнолигандного глицинатно-аспарагинатного комплекса палладия(II) состав и строение хромофора определяют донорные атомы лигандов: $2N_{амин}$ и $2O_{карбокс}$. С учетом величин инкрементов ν (8460, 6770 см$^{-1}$ для $N_{амин}$ и $O_{карбокс}$ [17] соответственно) рассчитаны положения максимумов полос поглощения по уравнению: $\nu_{max} = n_1 \cdot \nu(O_{карбокс}) + n_2 \cdot \nu(N_{амин})$, где n — количество донорных атомов и ν — величина инкрементов для донорных атомов каждого типа.

Расчетное значение максимума полосы поглощения для глицинатно-аспарагинатного комплекса палладия(II), в котором две аминокислоты координированы атомами азота и кислорода, составляет 30460 см$^{-1}$, что удовлетворительно совпадает с экспериментальным значением 30800 см$^{-1}$ при исследованных pH раствора 2.30–9.06.

Полученные результаты всех примененных методов синтеза и анализа свидетельствуют об образовании нового разнолигандного комплекса палладия(II) с глицином и аспарагиновой кислотой, в котором оба лиганда бидентатно координированы к палладию в *цис*-изомерной форме донорными атомами азота и кислорода; при этом внешняя сфера комплекса дополняется двумя молекулами воды до *цис*-[PdGlyHAsp]·$2H_2O$.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано різнолігандний комплекс паладію(II) з гліцином та аспарагіновою кислотою, склад та будову якого вивчали хімічним, диференційно-термічним, рентгенофазовим ІЧ-, ЯМР- та ЕСП-спектроскопічними методами. За результатами досліджень запропоновано бідентатну координацію паладієм(II) лігандів донорними атомами азоту та кисню, формуючими координаційний вузол комплексу [$Pd2N_{амін}2O_{карбокс}$] спотворено-квадратної *цис*-будови, при цьому зовнішня сфера комплексу доповнена двома молекулами води до *цис*-[PdGlyHAsp]·$2H_2O$.

SUMMARY. The novel mixed-ligand complex of palladium(II) with glycine and aspartic acid has been synthesized. The composition and structure of the compound obtained were investigated by chemical, differential thermal, X-ray phase analyses and IR, NMR, elec-

tronic absorption spectroscopies. On the basis of the results of the above methods, we propose bidentate coordination of palladium(II) of ligands by donor nitrogen and oxygen atoms, which form the coordination unit of the complex, $[Pd2N_{amine}2O_{carbox}]$, of distorted square *cis*-structure, the second coordination sphere of the complex being supplemented by two water molecules: *cis*-$[PdGlyHAsp]\cdot 2H_2O$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Abu-Surrah A.S., Kettunen M.* // Curr. Med. Chem. -2006. -**13**, № 11. -P. 1337—1357.
2. *Caires A.C.* // Anticancer Agents Med. Chem. -2007. Sep. 7. -№ 5. -P. 484—491.
3. *Ruiz J., Lorenzo J., Sanglas L. et al.* // Inorg Chem. -2006. Aug 7. -**45**, № 16. -P. 6347—6360.
4. *Молодкин А.К., Есина Н.Я., Тачаев М.В., Курасова М.Н.* // Журн. неорган. химии. -2007. -**53**, № 10. -С. 1669—1671.
5. *Горбачева Л.Б., Тихомиров А.Г., Дедерер Л.Ю. и др.* // Хим. фарм. журн. -2008. -**42**, № 2. -С. 3—5.
6. *Касьяненко Н.А., Левыкина Е.В., Ерофеева О.С. и др.* // Журн. структур. химии. -2009. -**50**, № 5. -С. 1034—1044.
7. *Якубке Х.-Д., Ешкайт Х.* // Аминокислоты, пептиды, белки. -М.: Мир, 1985. -С. 30—33.
8. *Крылова Л.Ф., Матвеева Л.М.* // Журн. структур. химии. -2005. -**46**, № 1. -С. 77—89.
9. *Coe J.S., Lyons J.R.* // J. Chem. Soc. -1971. -P. 829—833.
10. *Байдина И.А., Подберезская Н.В., Бакакин В.В. и др.* // Журн. структур. химии. -1979. -**20**, № 3–4. -С. 544—548.
11. *Baidina I.A., Podberezskaya N.V., Borisov S.V., Golubovskaya E.V.* // J. Structural Chem. -**23**, № 2. -P. 241—244.
12. *Чорненька Н.В., Пехньо В.И., Волков С.В., Русанов Э.Б.* // Журн. неорган. химии. -2010. -**55**, № 7. -С. 1153—1157.
13. *Преч Э., Бюльманн Ф., Афольтер К.* // Определение строения органических соединений. -М.: Мир, 2006. -С. 315.
14. *Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулина Т.Г.* // Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. -СПб.: Темплан, 2007. -С. 14—18.
15. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. -М.: Высш.шк., 1971.
16. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991. -С. 256—257.
17. *Яцимирский К.Б., Козачкова А.Н.* // Докл. АН УССР. Сер.Б. -1989. -№ 11. -С. 57.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 21.06.2012

УДК 546.882’654 :544.022

С.Д.Кобылянская, О.И.Вьюнов, А.Г.Белоус

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИРОДА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СИСТЕМАХ $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ И $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet$ $\{Nb,Ta\}_2O_6$

Синтезированы твердые растворы со структурой дефектного перовскита для систем $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$, $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ и $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ при $0<y\le 0.5$. Показано, что при увеличении содержания натрия наблюдается частичное разупорядочение структуры в ниобиевых системах, в то время как структура танталсодержащих систем остается упорядоченной. Характер проводимости системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ описывается перколяционной моделью. Ионная проводимость при замещении ионов лития ионами натрия для системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ проходит через максимум. В случае системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ при увеличении концентрации натрия происходит снижение проводимости (без прохождения через максимум). Данные ЯМР подтверждают наличие в структуре исследованных систем двух типов лития с разной мобильностью и объясняют разницу в зависимостях проводимости для систем $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ и $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ разным соотношением мобильного и локализированного лития.

ВВЕДЕНИЕ. Литийпроводящие системы, кристаллизующиеся в структуре перовскита, представляют научный и практический интерес, поскольку, с одной стороны, они являются модельными объектами для изучения феномена ионной проводимости в твердом теле, а, с другой, на их основе могут быть разработаны высокоэффективные химические источники энергии, суперконденсаторы, сенсоры. Одно из наиболее высоких значений Li^+-проводимости среди твердых электролитов получено в системе $Li_{3x}La_{2/3-x}\bullet_{1/3-2x}TiO_3$ со структурой дефектного перовскита ($\sigma \sim 10^{-3}$ См·см$^{-1}$ при 290 K) [1–4]. Значительное число структурных вакансий и каналов миграции лития в структуре типа дефектного перовскита системы $Li_{3x}La_{2/3-x}\bullet_{4/3-2x}\{Nb,Ta\}_2O_6$ дало возможность синтезировать на их основе материалы с высокими значениями проводимости по литию ($\sigma \sim 10^{-4}$—10^{-5} См·см$^{-1}$ при 290 K) [5—8]. Было показано [7, 9], что одной из основных причин снижения величины ионной проводимости (σ) в материалах со структурой дефектного перовскита, наряду с уменьшением количества вакансий ($\bullet$) при достаточно большой концентрации лития, является структурный фактор, обусловленный размером каналов миграции (площади наиболее узкого места — "бутылочного горлышка", образованного четырьмя прилегающими кислородными октаэдрами [10]) (рис. 1).

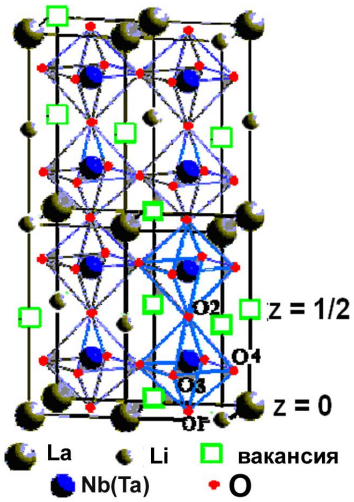


Рис. 1. Структура дефектного перовскита $Li_{0.5}La_{0.5}\{Nb,Ta\}_2O_6$.

Объем элементарной ячейки кристаллической решетки ($V_{об.яч}$), который в значительной степени зависит от радиуса иона А — подрешетки перовскита, определяет размер структурного канала [11]. Проводя замещение в подрешетке А, можно влиять на ионную проводимость перовскитов. Например, частичное замещение ионов La^{+3} ($r_{к.ч.12}$ = 1.32 Å) и Li^+ ($r_{к.ч.6}$ = = 0.74 Å) в перовскитах ионами большего размера — Sr^{+2} ($r_{к.ч.12}$ = 1.44 Å) способствует увеличению ионной проводимости данных материалов [12]. В работах [13, 14] показано, что ионы лития в $Li_{3x}La_{2/3-x}\bullet_{1/3-2x}TiO_3$, находящиеся в подреше-

© С.Д.Кобылянская, О.И.Вьюнов, А.Г.Белоус , 2012

тке A, смещаются от центра, образованного кислородными октаэдрами, к граням и, тем самым, не блокируют канал проводимости. Этим можно объяснить высокую проводимость соединений $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$, в которых структурные вакансии отсутствуют. При замещении ионов Li^+ ионами Na^+ ($r_{к.ч.\ 6}$ =1.02 Å) в системе $Li_{3x-y}Na_y$-$La_{2/3-x}^{\bullet}{}_{1/3-2x}TiO_3$ ионы Na^+, как и La^{3+}, блокируют каналы проводимости для ионов лития. В этой системе при $y > 0.2$ наблюдается перколяционный механизм диффузии лития [15], сопровождающийся значительным уменьшением проводимости при указанной концентрации из-за блокирования путей миграции ионов Li^+ ионами Na^+.

Материалы $Li_{3x}La_{2/3-x}^{\bullet}{}_{1/3-2x}TiO_3$ и Li_{3x}-$La_{2/3-x}^{\bullet}{}_{4/3-2x}\{Nb,Ta\}_2O_6$, кристаллизующиеся в структуре дефектного перовскита, имеют некоторые структурные различия, в частности, концентрация вакансий в ниобатах и танталатах больше, чем в титанатах. Эти различия могут существенно влиять на механизм ионной проводимости в $Li_{3x}La_{2/3-x}^{\bullet}{}_{4/3-2x}\{Nb,Ta\}_2O_6$.

Цель данной работы — исследование влияния изовалентного замещения ионов Li^+ ионами Na^+ в системах $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ и $Li_{0.5-y}$-$Na_yLa_{0.5}^{\bullet}\{Nb,Ta\}_2O_6$ ($0 \le y \le 0.5$) на структуру и особенности ионной проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез образцов $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}^{\bullet}\{Nb,Ta\}_2O_6$ (y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.43, 0.46, 0.48, 0.5) проводили методом твердофазных реакций. Для сравнения результатов исследования этим же методом синтезированы образцы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}^{\bullet}TiO_3$ (y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5). В качестве исходных реагентов использовали Li_2CO_3 марки LO-1, Na_2CO_3, La_2O_3, TiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, все — марки ос.ч. Методика синтеза детально описана в работах [2, 6, 7]. Образцы прессовали в таблетки и обжигали при температуре 970 K в течение 4 ч (для уменьшения потерь щелочных элементов при температурной обработке, что было исследовано в работе [16]); далее, после помола, обжигали при 1320 K в течение 2 ч. Перед спеканием в перетертые, гомогенизированные в вибромельнице в среде этанола и высушенные образцы в качестве пластификатора вводили 5 %-й водный раствор ПВС. Спрессованные образцы (d = 4 мм; p = 80 МПа/см) спекали при температурах 1470 –1550 K в течение 2 ч.

Полученные продукты идентифицировали рентгенографическим методом по дифрактограммам порошков, снятым на установке ДРОН-4-07 (CuK_α-излучение). Параметры элементарной ячейки определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда, используя рентгеновские данные.

Для измерения электрофизических свойств были взяты образцы диаметром 12 мм, толщиной 1 мм. В качестве электродов применяли платину, напыленную электронно-лучевым методом (0.5 мкм). Импедансные исследования проводили в диапазоне 100Гц–1МГц (анализатор импеданса 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical)). Электрическую эквивалентную схему и значения ее компонентов определяли при помощи компьютерной программы Frequency Responce Analyser 4.7.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^7Li записаны на спектрометре AVANCE 400 (Брукер, Германия) на частотах 155.51 и 105.84 МГц в интервале температур 235—350 K. Химический сдвиг резонирующих линий приведен относительно сигналов $Li(H_2O)_4^+Cl^-$. Определение параметров профильной функции спектров ЯМР (широкой гауссовой и узкой лоренцевой компонент) проводили с помощью компьютерной программы PeakFit.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Результаты РФА спеченных образцов (рис. 2) показывают, что независимо от содержания натрия образуются однофазные материалы со структурой дефектного перовскита ромбоэдрической сингонии (пространственная группа $R\bar{3}c$) для Li_{3x}-$La_{2/3-x}^{\bullet}{}_{1/3-2x}TiO_3$ [17] и орторомбической сингонии (пространственная группа $Pmmm$) для $Li_{3x}La_{2/3-x}^{\bullet}{}_{4/3-2x}\{Nb,Ta\}_2O_6$. В системе $Li_{0.5-y}$-$Na_yLa_{0.5}TiO_3$ присутствует сверхструктурный рефлекс при 2Θ =25.6°, который свидетельствует о появлении орторомбической сингонии $Li_{3x}La_{2/3-x}^{\bullet}{}_{1/3-2x}TiO_3$ (пространственная группа $Pbmn$) и упорядочении катионных вакансий по оси c (рис. 2, *а*) [18]. Известно, что для системы $Li_{3x}La_{2/3-x}^{\bullet}{}_{1/3-2x}TiO_3$ при низком содержании лития ($x \le 0.1$) ионы La расположены в плоскости z =0, где занятость позиций составляет 91 %, в то время как в плоскости z =1/2 — 33 % [19]. При увеличении концентрации лития в $Li_{3x}La_{2/3-x}^{\bullet}{}_{1/3-2x}TiO_3$ интенсивность данного рефлекса уменьшается, что обусловлено

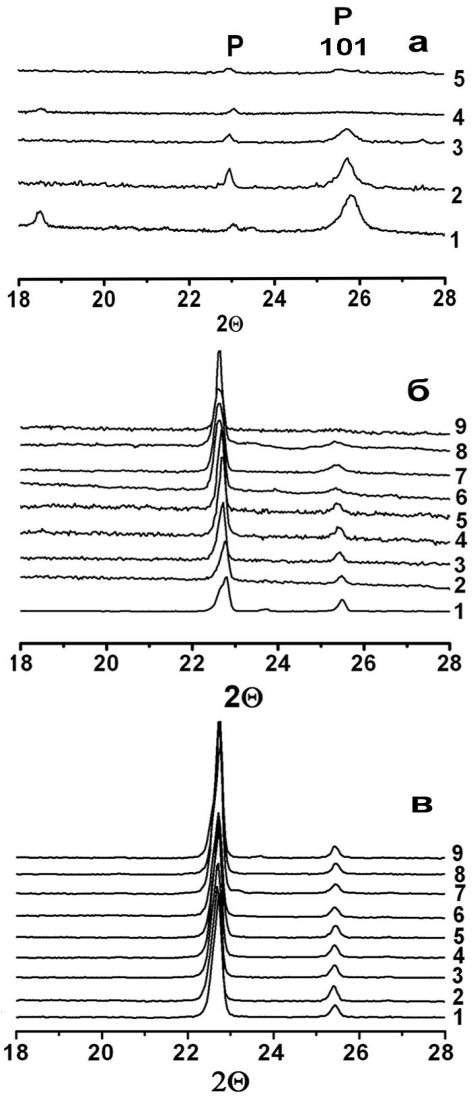


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм образцов $Li_{0.5-x}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ (*а*), $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ (*б*) и $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}Ta_2O_6$ (*в*) после спекания: *а* — $y = 0$ (*1*), 0.1 (*2*), 0.2 (*3*), 0.4 (*4*), 0.5 (*5*); *б,в* — $y = 0$ (*1*), 0.1 (*2*), 0.2 (*3*), 0.3 (*4*), 0.4 (*5*), 0.43 (*6*), 0.46 (*7*), 0.48 (*8*), 0.5 (*9*). P — фаза перовскита.

разупорядочением катионных вакансий в плоскости $z = 1/2$ (то есть равномерным распределением ионов La в обеих плоскостях) [20]. Снижение интенсивности и уширение сверхструктурных рефлексов в системе $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ с ростом y вызвано уменьшением количества фазы с орторомбической сингонией, характерной для исходного $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$. В изученном диапазоне изовалентных замещений в системах $Li_{3x}La_{2/3-x}\bullet_{4/3-2x}\{Nb,Ta\}_2O_6$ также присутствует сверхструктурный рефлекс 101.

Известно, что для $La_{2/3-x}\bullet_{4/3}\{Nb,Ta\}_2O_6$ в плоскости $z = 0$ одновременно расположены ионы лантана и вакансии, а в плоскости $z = 1/2$ — только вакансии. Поэтому имеется дополнительное упорядочение структурных вакансий в плоскости $z = 1/2$ [21] (рис. 1), сопровождающееся сверхструктурным рефлексом 101 при $2\Theta = 25.5°$ (рис. 2, *б,в*). Для системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ с ростом y также наблюдается уменьшение интенсивности и уширение сверхструктурных рефлексов, которое вызвано заполнением вакантных мест и неполной упорядоченностью катионных вакансий. Это может указывать на преимущественное замещение ионов щелочных металлов в плоскости $z = 1/2$.

В то же время интенсивность сверхструктурного рефлекса 101 при $2\Theta = 25.5°$ с ростом y в системе $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ практически не изменяется (рис. 2, *в*). Это можно объяснить тем, что в танталсодержащих материалах наблюдаются значительные потери щелочных ионов из-за высокой температуры спекания керамики ($T_{спек}$ = 1670–1760 K). Последнее приводит к тому, что ионы щелочных металлов преимущественно расположены в плоскости $z = 0$, а в плоскости $z = 1/2$ преобладают вакансии, концентрация которых существенно не изменяется при замещении.

Следует заметить, что потери лития в ниобий- и титансодержащих материалах существенно ниже по сравнению с танталсодержащими соединениями из-за более низких температур спекания керамики (1570 и 1470 K соответственно).

В табл. 1, 2 приведены структурные параметры сложных оксидов системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet\{Nb,Ta\}_2O_6$ с различным содержанием натрия (y). Координаты в структуре $La_{2/3-x}\bullet_{4/3-2x}\{Nb,Ta\}_2O_6$ [21] использовали в качестве базового приближения. Во всех системах увеличение объема элементарной ячейки с ростом y происходит в соответствии с правилом Вегарда из-за замещения ионов лития ионами натрия, которые имеют больший ионный радиус (рис. 3).

В исследуемых системах большие ионы натрия не участвуют в ионном транспорте [22–24]. Ионная проводимость определяется только движением ионов Li^+. Из рис. 4 видно, что характер литиевой проводимости, как функция концен-

Т а б л и ц а 1

Параметры элементарной ячейки и факторы достоверности $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$

y	a	*b*	*c*	*V*, Å^3	R_B	R_{exp}
	Å				%	
0.1	3.903(8)	3.904(7)	7.854(2)	119.70(3)	6.42	8.62
0.2	3.906(8)	3.907(8)	7.852(1)	119.80(4)	6.98	9.15
0.3	3.915(1)	3.912(1)	7.861(1)	120.40(5)	5.92	9.78
0.4	3.915(9)	3.915(9)	7.861(1)	120.50(2)	5.36	8.36
0.43	3.923(1)	3.9311(6)	7.850(2)	121.07(5)	7.36	5.01
0.46	3.918(1)	3.923(1)	7.860(2)	120.79(6)	6.30	4.84
0.48	3.9167(8)	3.9304(7)	7.846(2)	120.78(4)	5.94	4.18
0.5	3.925(1)	3.9278(6)	7.848(3)	120.98(6)	6.40	8.96

П р и м е ч а н и е. Позиции атомов и вакансий: La (1*a*) — 0 0 0; Nb (2*t*) — 1/2 1/2 *z*; O1 (1*f*) — 1/2 1/2 0; O2 (1*h*) — 1/2 1/2 1/2; O3 (2*s*) — 1/2 0 *z*; O4 (2*r*) — 0 1/2 *z*; • (1*c*) — 0 0 1/2.

Т а б л и ц а 2

Параметры элементарной ячейки и факторы достоверности $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$

y	a	*b*	*c*	*V*, Å^3	R_B	R_{exp}
	Å				%	
0.0	3.902(2)	3.903(2)	7.8533(4)	119.54(8)	21.6	20.9
0.1	3.9067(9)	3.905(1)	7.8525(4)	119.81(4)	17.5	11.4
0.2	3.911(1)	3.911(1)	7.8663(4)	120.31(5)	11.0	8.08
0.3	3.911(1)	3.911(1)	7.8751(4)	120.47(5)	20.0	13.1
0.4	3.915(1)	3.915(6)	7.8757(1)	121.71(5)	26.6	20.1
0.46	3.9167(7)	3.9159(7)	7.8809(2)	120.87(3)	11.4	7.81
0.48	3.916(2)	3.916(2)	7.8811(2)	120.88(8)	11.0	7.84
0.5	3.917(2)	3.918(2)	7.8785(3)	120.90(9)	13.4	9.84

П р и м е ч а н и е. Позиции атомов и вакансий: La (1*a*) — 0 0 0; Ta (2*t*) — 1/2 1/2 *z*; O1 (1*f*) — 1/2 1/2 0; O2 (1*h*) — 1/2 1/2 1/2; O3 (2*s*) — 1/2 0 *z*; O4 (2*r*) — 0 1/2 *z*; • (1*c*) — 0 0 1/2.

трации натрия, в этих системах разный. В системе $Li_{3x}La_{2/3-x}\bullet_{1/3-2x}TiO_3$ по мере замещения лития на натрий (растет *y*) проводимость сначала изменяется незначительно, но в районе $y \sim 0.2$ резко (на 5–6 порядков) уменьшается (рис. 4, кривая *1*) [4]. Это объясняется тем, что ионы натрия блокируют каналы проводимости для ионов Li^+ [22]. В этой системе характер проводимости описывается перколяционной моделью [13].

Иной характер проводимости наблюдается в системах $Li_{3x}La_{2/3-x}\bullet_{4/3-2x}\{Nb, Ta\}_2O_6$ (рис. 4, кривые *2*,*3*). В ниобийсодержащих системах по мере замещения лития натрием проводимость увеличивается, достигая максимальных значений при $y = 0.43$. Дальнейшее увеличение содержания Na^+ приводит к понижению проводимости. В этом случае проводимость не описывается перколяционной моделью. При любых соотношениях ионов лития и натрия в системе $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ содержится значительное количество структурных вакансий. При замещении лития на натрий в системе $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ значение ионной проводимости (σ) при 290 К возрастало от $6.85\cdot10^{-6}$ до $1.28\cdot10^{-5}$ См·см$^{-1}$ при *y*, равном 0 и 0.43 соответственно (рис. 4, кривая *2*). Такую зависимость проводимости от концентрации натрия можно объяснить действием двух конкурирующих эффектов. Известно, что проводимость σ пропорциональна количеству носителей заряда (*n*), их подвижности (μ) и заряду (*q*) ($\sigma = n\cdot\mu\cdot q$). В интервале $0 \le y \le 0.43$ концентрация носителей заряда (ионов лития) уменьшается. Однако, как следует из рис. 3, по мере замещения ионов лития ионами натрия объем элементарной ячейки увеличивается, а, следовательно, и размер ка-

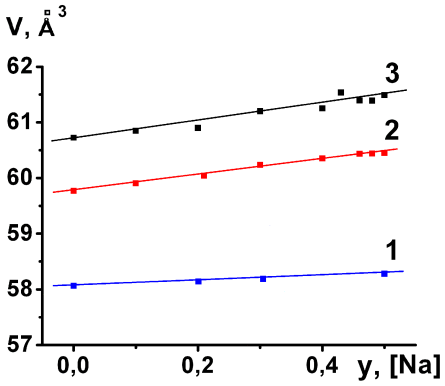


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации натрия (*y*) в системах $Li_{0.5-x}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ (*1*) [17], $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ (*2*) и $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ (*3*).

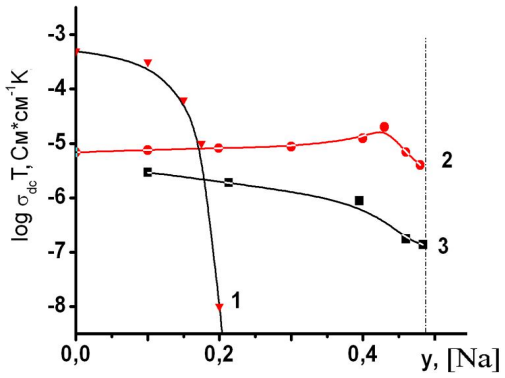


Рис. 4. Изотермы удельной электропроводности в зависимости от концентрации лития в системах $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ (*1*) [17], $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ (*2*) и $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ (*3*) при 290 К.

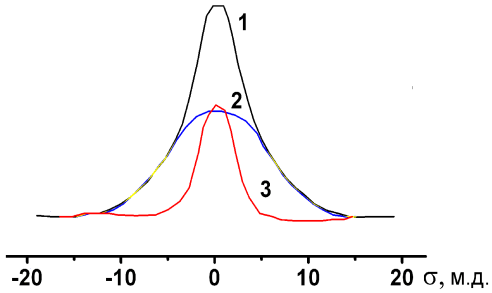


Рис. 5. Разложение спектральной формы центральной линии (*1*) на широкую (*2*) и узкую (*3*) компоненты [25].

налов проводимости, что способствует росту подвижности. В этом интервале ($0 \le y \le 0.43$) увеличение подвижности ионов лития приводит к росту проводимости. Однако при $y > 0.43$ носителей заряда (ионов лития) становится мало и проводимость понижается.

В случае системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ (рис. 4, кривая *3*) по мере замещения лития натрием проводимость уменьшается с $2.06\cdot10^{-5}$ до $6.4\cdot10^{-7}$ См·см$^{-1}$ при *y*, равном 0 и 0.48 соответственно. Отличие зависимости проводимости от концентрации натрия в ниобий- и танталсодержащих системах связано со значительными потерями ионов щелочных металлов при спекании керамики $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ ($T_{спек} \sim 1700$ К). Это приводит к тому, что в данной системе увеличение объема элементарной ячейки при росте *y* не оказывает положительного эффекта на проводимость из-за малого количества проводящих ионов лития.

Известно, что спектры ЯМР подобных систем представляют собой суперпозицию (рис. 5, кривая *1*) широкой (кривая *2*) и узкой (кривая *3*) компонент, наличие которых объясняется присутствием в структуре ионов лития с различной мобильностью. Широкая компонента отвечает за менее мобильные ионы лития, тогда как узкая — за более мобильные [25]. С повышением температуры количество мобильных ионов увеличивается, поэтому вклад узкой компоненты становится преобладающим и для исследуемых образцов наблюдается сужение суперпозиции (рис. 6, *а–в*).

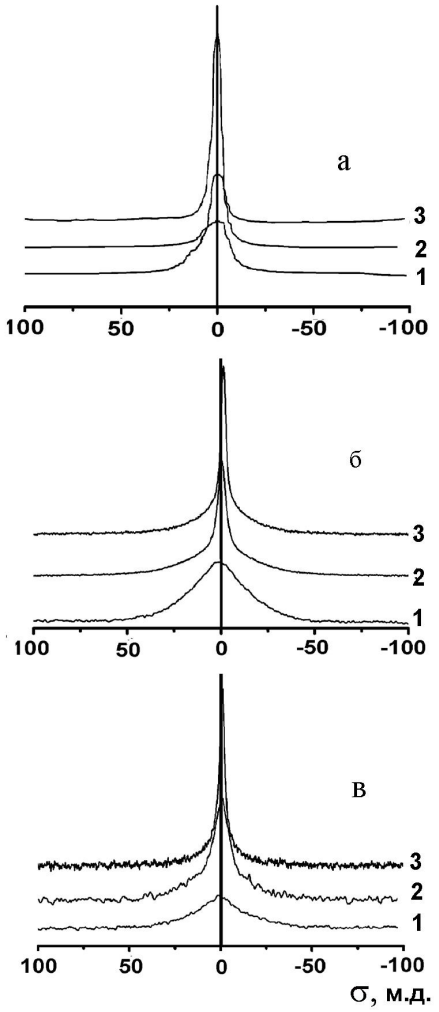


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{7}Li образцов в системах: *а* — $Li_{0.5-x}Na_yLa_{0.5}TiO_3$, T = 150 (*1*), 295 (*2*), 400 К(*3*) [7]; *б* — $Li_{0.5-x}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$, T = 235 (*1*), 300 (*2*), 350 К(*3*); *в* — $Li_{0.5-x}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$, T = 235 (*1*), 270 (*2*), 350 К(*3*).

Ядра ^{7}Li (I =3/2) обладают квадрупольным моментом, поэтому параметры спектров ЯМР ^{7}Li зависят от взаимодействия квадрупольного момента ядра лития с градиентом электрического поля. В этих спектрах наблюдается выраженное квадрупольное взаимодействие (наличие сателлитов) для исследованных систем (рис. 7).

Поскольку ядерный спин ^{7}Li I =3/2, спектры дефектных перовскитов формируются центральным (–1/2, 1/2) и двумя сателлитными (1/2, 3/2) и (–1/2, –3/2) переходами. Эти переходы модулируются расположенными на одинаковых расстояниях полосами. ЯМР-спектр более мобильного лития формируется более интенсивной центральной линией, тогда как спектр менее мобильного лития —сателлитными переходами [17].

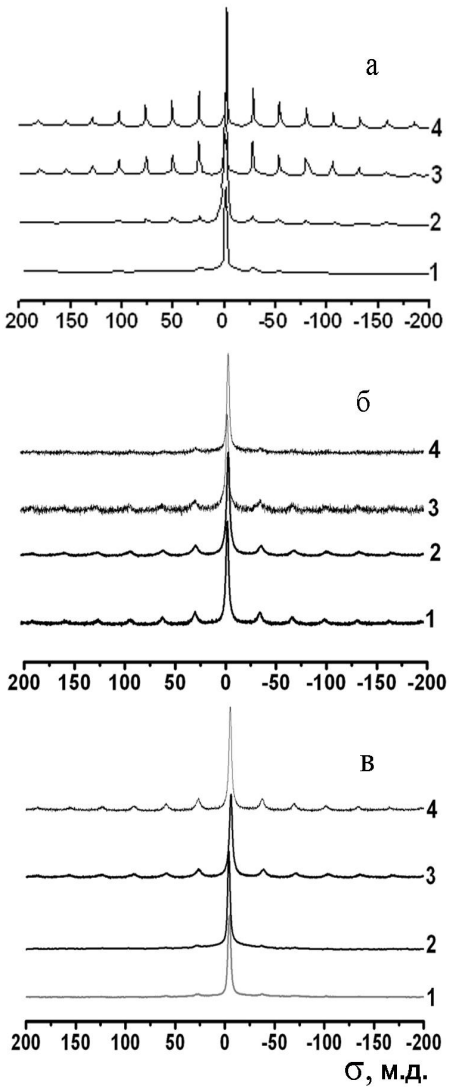


Рис. 7. Спектры ^{7}Li MAS-NMR образцов в системах: *а* — $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$, y =0 (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*), 0.4 (*4*) [17]; *б* — $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$, y =0 (*1*), 0.4 (*2*), 0.43 (*3*), 0.46 (*4*); *в* — $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$, y =0.1 (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*), 0.46 (*4*).

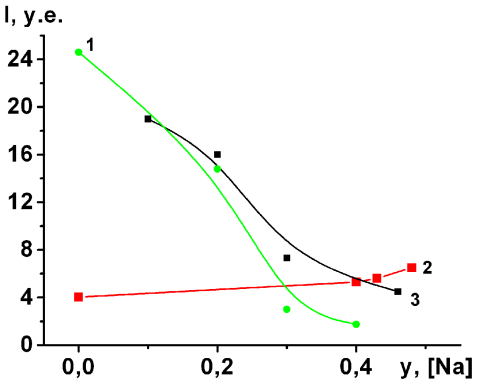


Рис. 8. Соотношение интегральных интенсивностей центрального пика к сателлитным пикам на зависимостях ЯМР для систем $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ (*1*), $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ (*2*) и $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ (*3*) при 300 К.

Как видно из рис. 7, *а* и рис. 8 (кривая *1*), в системе $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ при y =0 соотношение интенсивностей центральной линии и сателлитных переходов соответствует максимальной мобильности ионов Li [15]. С ростом содержания натрия интенсивность переходов, связанных с локализованными ионами лития, повышается, то есть ионы натрия блокируют движение ионов лития по каналам миграции и доля ионов лития, для которого возможны только частичные переходы, увеличивается. Это согласуется с уменьшением проводимости при увеличении y (рис. 4, кривая *1*). Как показано в работе [18], ионы натрия расположены преимущественно в плоскости z =1/2.

Для системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ с увеличением содержания натрия (y) интенсивность переходов, связанных с локализованным движением ионов лития, уменьшается (интенсивность сателлитов при этом падает) (рис. 7, *б*), что свидетельствует об увеличении доли более мобильного лития в обогащенных натрием образцах (рис. 8, кривая *2*). Эти результаты коррелируют с данными о росте проводимости при y =0–0.43, что может быть связано с увеличением объема элементарной ячейки. При концентрации натрия y >0.43, несмотря на высокую мобильность

ионов лития, проводимость уменьшается из-за слишком низкой концентрации носителей заряда (ионов лития).

Для системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ с увеличением y интенсивность переходов, связанных с локализованным движением ионов лития, возрастает (интенсивность сателлитов при увеличении y растет) (рис. 7, *в*, 8, кривая *3*). Согласно данным работы [12], это можно объяснить тем, что при $y = 0.1$ ионы лития располагаются преимущественно в плоскости $z = 1/2$ (рис. 1). Интенсивность сателлитов при этом минимальная (рис. 7, *в*). При увеличении концентрации натрия ($y > 0.1$), в соответствии с данными РФА (рис. 2, *в*), в плоскости $z = 0$ начинают располагаться ионы как лития, так и натрия, которые дополнительно блокируют мобильный литий, тем самым увеличивая интенсивность переходов, связанных с локализированным движением лития (рис.8, кривая *3*). Уменьшение количества мобильного лития с ростом концентрации натрия (y) также хорошо согласовывается с результатами исследования проводимости (рис. 4, кривая *3*).

ВЫВОДЫ. Установлено, что твердые растворы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet \{Nb,Ta\}_2O_6$ и $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ в диапазоне $0.0 \le y \le 0.5$ кристаллизуются в структуре дефектного перовскита орторомбической (пр.гр. $Pmmm$) и ромбоэдрической сингонии (пр.гр. $R\bar{3}c$). Перколяционный механизм диффузии ионов лития в $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet \{Nb,Ta\}_2O_6$, в отличие от системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$, не наблюдается. Ионная проводимость при замещении ионов лития ионами натрия для системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}Nb_2O_6$ проходит через максимум в результате двух конкурирующих факторов — увеличения объема элементарной ячейки перовскита и уменьшения концентрации ионов проводимости (ионов лития). Ионная проводимость при замещении ионов лития ионами натрия для системы $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}Ta_2O_6$ падает из-за уменьшения концентрации ионов проводимости (ионов лития) вследствие больших потерь лития при термообработке. Данные ЯМР подтверждают наличие в исследованных структурах двух типов лития с разной мобильностью и объясняют отличия в зависимостях проводимости для систем $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ и $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}Ta_2O_6$ разным соотношением мобильного и локализированного лития.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано тверді розчини зі структурою дефектного перовскіту для систем $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$, $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ та $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ при $0 < y \le 0.5$. Показано, що при збільшенні вмісту натрію для ніобієвих систем має місце часткове розупорядкування структури, в той час як для танталвмісних систем структура залишається впорядкованою. Характер провідності для системи $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ описується перколяційною моделлю. Іонна провідність при заміщенні іонів літію іонами натрію для системи $Li_{0.5y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ проходить через максимум. Для системи $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ при збільшенні концентрації натрію відбувається зниження провідності (без проходження через максимум). Дані ЯМР підтверджують наявність у структурі досліджуваних систем двох типів літію з різною мобільністю і пояснюють різницю в залежностях провідності для систем $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ та $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ різним співвідношенням мобільного і локалізованого літію.

SUMMARY. Solid solutions with defect perovskite structure have been obtained in the systems $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$, $Li_{0.5-y}Na_y\bullet La_{0.5}Nb_2O_6$ and $Li_{0.5-y}Na_y\bullet La_{0.5}Ta_2O_6$ at $0 \le y \le 0.5$. Their structure has been shown to undergo partial disordering with increasing sodium content of the system $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ whereas in the system $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ the structure remains ordered. Conduction in the system $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}TiO_3$ follows a percolation model. The ionic conductivity as a function of sodium content of the system $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ has a maximum. The ionic conductivity of $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ samples decreases with increasing sodium content (without passing through a maximum). The existence of lithium ions with different mobility in the systems $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Nb_2O_6$ and $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}\bullet Ta_2O_6$ ($0 \le y < 0.5$) has been shown by ^7Li NMR. The difference in the dependence of conductivity for the systems is due to different ratios of mobile and localized lithium.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вест А*. Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
2. *Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И.* // Неорган. материалы. -1987. -**23**. -С. 470—472.
3. *Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И.* // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.
4. *Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al.* // Scientific highlights Chemistry and structure. -2003. -P. 34—35.
5. *Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V.* // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -P. 607—610.

6. *Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др.* // Ионные расплавы и электролиты. -1986. -№ 4. -С. 68—73.
7. *Bohnke O.* // Solid State Ionics. -2008. -**179**. -P. 9—15.
8. *Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. -2004. -**24**. -P. 1301—1304.
9. *Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al.* // Ionics. -2003. -**9**. -P. 21—27.
10. *Gavrilenko O.N., Belous A.G., Pashkova E.V., Mirnyi V.N.* // Inorg. Materials. -2002. -**38**, № 9. -P. 949—953.
11. *Itoh M., Inaguma Y., Jung W. et al.* // Solis State Ionics. -1995. -**70/71**. -P. 203—207.
12. *Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V.* // Mat. Manufacturing Proc. -2008. -**23**. -P. 607—610.
13. *Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al.* // Chem Mater. -2002. -**14**. -P. 5148—5152.
14. *Sanjuan M., Laguna M., Belous A., V'yunov O.* // Ibid. -2005. -**17**, № 23. -P. 5862—5866.
15. *Sanz J., Rivera A., Leon C. et al.* // Mater. Res. Soc. Proc. -2003. -**756**. -P. EE2.31—EE2.36.
16. *Белоус А.Г., Гавриленко О.Н., Пашкова Е.В., Мирный В.Н.* // Электрохимия. -2002. -**38**, № 4. -С. 479—484.
17. *Herrero C.P., Varez A., Rivera A. et al.* // J. Phys. Chem. -2005. -**B 109**. -P. 3262—3268.
18. *Jimenez R., Varez A., Sanz J.* // Solid State Ionics. -2008. -**179**. -P. 495—502.
19. *Ibarra J., Varez A., Leon C. et al.* // Ibid. -2000. -**134**. -P. 219—228.
20. *Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. -2002. -**307–310**. -P. 992—998.
21. *Nalbandyan V.B., Shukaev I.A.* // Zhurn. Neorg. Khim. -1989. -**34**. -P. 793—795.
22. *Sanjuan M., Laguna M., Belous A., V'yunov O.* // Chem. Mater. -2005. -**17**, № 23. -P. 5862—5866.
23. *Jimene R., Rivera A., Varez A., Sanz J.* // Solid State Ionics. -2009. -**180**, № 26. -P. 1362—1371.
24. *Katsumata T., Inaguma Y., Itoh. M.* // Ibid. -1998. -**113–115**. -P. 465—469.
25. *Александрова И.П. Иванов Ю.Н., Суховский А.А., Вахрушев С.Б.* // Физика тв. тела. -2008. -**48**, вып. 6. -С. 1055—1058.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.05.2012

УДК 541.49+544.72

А.А.Роговцов, Л.И.Железнова., Е.А.Мазуренко

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФОРМИАТОВ ЖЕЛЕЗА

Проведен синтез комплексов $Fe(COOH)_3 \cdot 3H_2O$, $Fe(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, $Fe(COOH)_2(N_2H_2)_2$. Строение и свойства полученных соединений исследованы с помощью элементного анализа EDAX, электронной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, ИК-спектроскопии, термогравиметрии. Показана возможность использования этих соединений в качестве прекурсоров при получении методами CVD и спрей-пиролиза наноструктурированных покрытий оксида железа на кварцевых и кремниевых подложках. Определена перспективность применения этих пленок для современных технологических целей.

ВВЕДЕНИЕ. Развитие современных высоких технологий базируется на использовании новых функциональных материалов. Это требует разработки и применения новых или модифицирования известных методов их синтеза, основанных на использовании новых прекурсоров. При поиске новых соединений для CVD-процесса получения высокодисперсных магнитных порошков и сенсорных тонких пленок выбор был остановлен на комплексах формиатов железа Fe(II), Fe(III) и их аддуктов с гидразином. Эти координационные соединения мало исследованы, они могут быть использованы как прекурсоры для CVD-технологий (PE MOCVD, спрей-пиролиз).

Таким образом, исследование эффективных методов направленного синтеза координационных соединений, изучение их строения, свойств и влияния строения на пути фрагментации, формирование структуры осаждаемого материала является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Строение и свойства полученных соединений исследовали с помощью элементного анализа EDAX, электронной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, ИК-спектроскопии, термогравиметрии.

Формиат Fe(III) синтезировали, растворяя отмытый от щелочи $Fe(OH)_3$ в концентрированной муравьиной кислоте. Затем продукт перекристаллизовывали из воды. Синтез формиата Fe(II) проводили согласно методике [1] путем растворения металлического железа в 20 %-й муравьиной кислоте при температуре 70–75 °С. Горячий раствор отфильтровывали в инертной среде (N_2), после чего из пересыщенного раствора при охлаждении выкристаллизовывался $Fe(COO)_2 \cdot 2H_2O$. Затем продукт был перекристаллизован из воды и высушен в атмосфере N_2. Смешанолигандный комплекс формиат—гидразин железа Fe(II) получали, прибавляя к раствору формиата Fe(III) гидрат гидразина, нейтрализованный муравьиной кислотой. Темно-красный раствор через 10 мин обесцвечивался, что свидетельствует о восстановлении железа (III) до железа (II).

Смешанолигандный комплекс в твердом состоянии получали, упаривая раствор в воздушной атмосфере при температуре 30 °С. При этом образовывались два различных продукта: бесцветные кристаллы формиата гидразина и темно-фиолетовый мелкокристаллический порошок смешанолигандного комплекса железа состава $Fe(COO)_2(N_2H_2)_2$ (M=210). Из-за полной нерастворимости последнего в воде и органических растворителях их разделили в экстракторе непрерывного действия. Вещество стабильно на воздухе, растворяется в горячих азотной и серной кислотах с разрушением комплекса и окислением железа 2+ до 3+.

Для всех исследуемых комплексов были записаны их термические и спектроскопические характеристики.

Дериватограммы соединений приведены на рис. 1. На термограмме формиата трехвалентного железа, на кривой ДТА, фиксируется несколько эндоэффектов, накладывающихся друг на друга, при температурах 105, 165 и 185 °С, а на кривой ТГ — плавная потеря веса. Эти эффекты отражают процесс обезвоживания указанного соединения, до температуры 225 °С потеря

© А.А.Роговцов, Л.И.Железнова., Е.А.Мазуренко , 2012

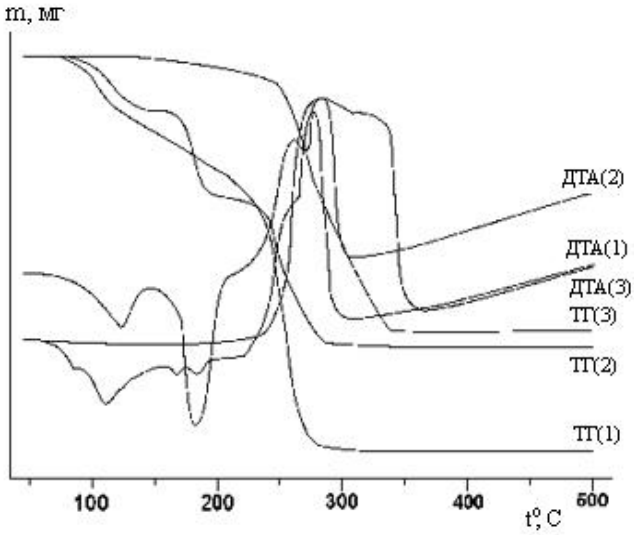


Рис. 1. Дериватограммы комплексов: $Fe(COOH)_3 \cdot 3H_2O$ (*1*); $Fe(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (*2*); $Fe(COOH)_2(N_2H_2)_2$ (*3*).

веса составляет 21.8 %, что соответствует трем молекулам воды (теоретически 22.0 %). При повышении температуры до 260 °С происходит деструкция комплекса, сопровождающаяся значительным экзоэффектом и потерей массы. Разложение $Fe(COOH)_3 \cdot 3H_2O$ идет до образования оксида железа. Дериватограмма формиата двухвалентного железа отличается от рассмотренной дериватограммы формиата трехвалентного железа. На ней четко видно два хорошо разделенных эндоэффекта, первый при 111 °С, когда уходит одна молекула воды, и второй — при температуре 188 °С, связанный с прохождением сразу двух процессов — отщеплением второй молекулы воды и сублимацией комплекса. Дальнейшее нагревание соединения приводит к экзоэффекту при 273 °С и потере массы еще на 30 %. Этот экзоэффект возник в результате деструкции исходного соединения, при этом летучие компоненты уходят, а в тигле остается оксид железа (II). При температуре 298 °С наблюдается экзоэффект, проходящий без потери массы, который связан с переходом железа из состояния FeO в Fe_2O_3. Анализируя дериватограмму комплекса $Fe(COOH)_2(N_2H_2)_2$, отмечаем, что он устойчив до температуры 230 °С. До этой температуры не происходит ни отщепление молекул гидразина, ни сублимации комплекса. При дальнейшем повышении температуры начинается его разрушение, сопровождающееся интенсивным выделением тепла и потерей массы. В широком экзоэффекте можно выделить два максимума — при температурах 280 и 315 °С. В области этих температур проходит деструкция $Fe(COOH)_2(N_2H_2)_2$ и окисление железа (II) до железа (III). Химический анализ оставшегося продукта показал, что это оксид железа (III).

Волновые числа и отнесение характеристических полос ИК-спектров комплексов $Fe(COOH)_3 \cdot 3H_2O$, $Fe(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ и $Fe(COOH)_2(N_2H_2)_2$ отображены в таблице. Отнесение основных полос в спектре было проведено с учетом литературных данных [2]. Анализируя ИК-спектры, можно сказать, что карбоксилат-ион координируется в этих комплексах различным образом. В спектре комплекса $Fe(COOH)_3 \cdot 3H_2O$ в интервале 900–640 $см^{-1}$ наблюдаются три полосы (деформационные колебания COO) и, согласно работе [2], можно говорить о монодентатной координации лиганда к металлу.

В спектре комплекса $Fe(N_2H_2)_2(COOH)_2$, в сравнении со спектром $Fe(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, появляются новые полосы, а также изменения положений отдельных полос, обусловленные изменениями в строении координационного узла. Зафиксированы полосы валентных колебаний Fe–N и N–N, NH. Координация карбоксилат-иона в комплексе $Fe(COOH)_2(N_2H_2)_2$ осуществляется бидентатно. В спектре $Fe(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ в области 1300 –1650 $см^{-1}$ фиксируется большее количество полос, чем для смешанолигандного комплекса, что, вероятно, связано с наличием в этом комплексе двух различных координаций карбоксилат-иона — бидентатной и мостиковой. Это влечет за собой возможность образования олигомеров.

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения формиатов железа (II), (III) и аддукта формиата железа (II). Анализ полученных спектров проводили в рамках теории поля лигандов, используя диаграммы Танабе–Сугано.

$Fe(HCOO)_3 \cdot 3H_2O$ (рис. 2). Электронная конфигурация d^5 — все переходы запрещены по правилу Лапорта и по спину, отсюда очень слабая интенсивность *d–d*-полос, возникающая в результате спин-орбитального взаимодействия. Анализируя полученный спектр, можно указать лишь область полосы поглощения, так как она находится на ниспадающей ветви полосы переноса заряда ≈ 20500 $см^{-1}$. Этот переход можно отнести к переходу $^4T_1 — ^6A_1$ хромофора $Fe(III)O_6$ [3].

Отнесение полос в ИК-спектрах комплексов $Fe(COOH)_3 \cdot 3H_2O$, $Fe(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, $Fe(N_2H_2)_2(COOH)_2$

$Fe(COOH)_3 \cdot 3H_2O$		$Fe(COOH)_2 \cdot 2H_2O$		$Fe(N_2H_2)_2(COOH)_2$	
Полоса, $см^{-1}$	Соотнесение	Полоса, $см^{-1}$	Соотнесение	Полоса, $см^{-1}$	Соотнесение
340	ν Fe–O			350	ν Fe–O
405	ν Fe–O	558	ν Fe–O	407, 428	ν Fe–O
585	ν Fe–O	625		455	ν Fe–N
767, 798	деф. ν_s OCO	718	деф. ν_s OCO	842	ν N–N
		985		997	
		1095, 1120	π OCO		
1305, 1318	ν_s OCO	1282	ν_s OCO	1310, 1335	
1368, 1380	деф. ν_{as} OCO	1380, 1395	деф. ν_{as} OCO	1380	деф. ν_{as} OCO
1405		1320, 1480			
		1496, 1509		1500, 1511	
1550–1650	ν_{as} OCO	1544			
		1600		1582	
1660, 1668	ν_s OCO	1625, 1651сл	ν_s OCO	1625, 1660	ν_s OCO
3380	ν OH	3080, 3430	ν OH	3440	ν NH

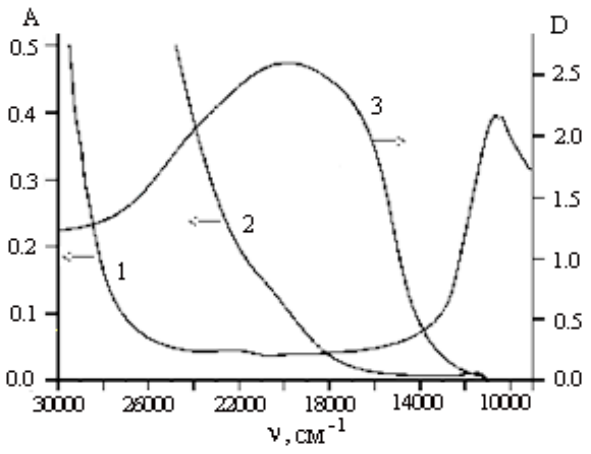


Рис. 2. Электронные спектры поглощения, отражения формиатов железа: $Fe(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (*1*); $Fe(HCOO)_3 \cdot 3H_2O$ (*2*); $Fe(HCOO)_2(N_2H_4)_2$ (*3*).

$Fe(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (рис. 2). Электронная конфигурация d^6 – основным состоянием высокоспиновых комплексов является терм $^5T_{2g}$ (октаэдрическое поле) и ^5E_g (тетраэдрическое поле). Для низкоспиновых комплексов основным состоянием является терм $^1A_{1g}$ (октаэдрическое поле). Низкоспиновая конфигурация характерна для большого количества октаэдрических и псевдооктаэдрических комплексов железа (II). В спектре $Fe(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ выявлен разрешенный по спину переход $^5T_{2g} \leftrightarrow {}^5E_g$, который расщеплен, вероятно, из-за искажения Яна–Теллера на две полосы поглощения — 10385 и 10659 $см^{-1}$.

Для $Fe(HCOO)_2(N_2H_4)_2$ был снят электронный спектр отражения (рис. 2). Поглощение имеет интенсивность выше, чем для комплекса $Fe(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, и лежит в более высокоэнергетической области — 20000 $см^{-1}$. Можно предположить, что ион железа в этом комплексе находится в низкоспиновом состоянии.

Спектр был разложен на Гауссовы составляющие, при этом выявлены две полосы, отнесенные к переходам: $^1A_1 \leftrightarrow {}^1T_{1g}(^3D)$ — 18400 $см^{-1}$ и $^1A_1 \leftrightarrow {}^1T_{2g}(^3D)$ — 24000 $см^{-1}$. Энергия этих двух полос позволяет оценить $10\,Dq$ и B. Разность энергий двух состояний составляет около 16 В, энергия состояния $^1T_{1g}$ равна $10\,Dq - C$ и $C = 4$ В, тогда $10\,Dq = 13.8$, $B = 0.35$ и $C = 1.4$. Во внутреннюю сферу комплекса входят два различных по природе лиганда. Анализ спектра позволяет предположить, что муравьиная кислота координируется бидентатно в экваториальной плоскости, а молекулы гидразина расположены в транс-положениях. Строение комплекса отвечает симметрии D_{4h}.

ВЫВОДЫ. Нами получены образцы покрытий на кремниевых подложках аддукта формиата железа (II) с гидразином двумя методами — плазмохимическим CVD и спрей-пиролизом. Исследование с помощью электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN оксидных наноструктур железа показывает, что элементный состав (EDAX) и морфология различных частей образца однотипны (рис. 3). Пиролиз комплекса при 450 °С привел к образованию сплошной пленки с высокоразвитой поверхностью. Анализ распределения частиц по размеру (рис. 3) показывает, что наиболее часто встречаются частицы хаотически сросшихся нанокристаллов с размером агломератов порядка 300–500 нм. Эти частицы представляют собой агрегаты наноструктур кристаллической морфологии, образованные соединением в одну кристаллическую структуру двух или нескольких сфероидов.

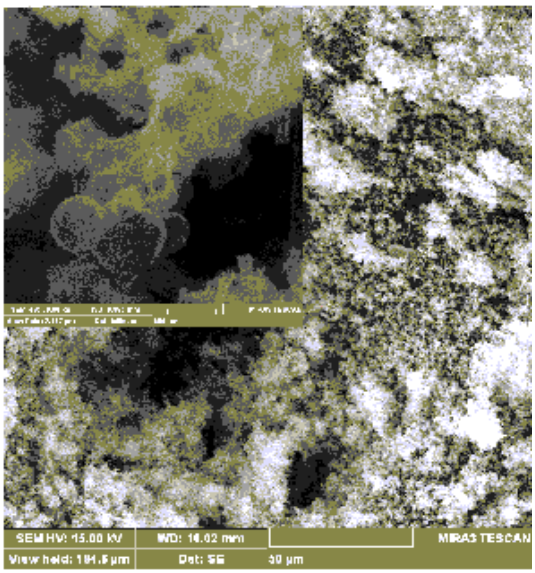


Рис. 3. Микрофотография СЭМ-образца оксида железа, полученного из $Fe(HCOO)_2(N_2H_4)_2$.

Показана перспективность применения аддукта формиата железа (II) с гидразином в качестве прекурсора для получения тонких пленок нанoостровных структур оксида железа методами плазмохимического CVD и спрей-пиролиза для современных технологических целей.

РЕЗЮМЕ. Проведено синтез комплексів $Fe(COOH)_3 \cdot 3H_2O$, $Fe(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, $Fe(COOH)_2(N_2H_2)_2$. Будову і властивості одержаних сполук досліджено за допомогою хімічного аналізу EDAX, електронної спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії. Показано можливість використання цих сполук в якості прекурсорів при одержанні методами CVD і спрей-піролізу наноструктурованих покриттів оксиду заліза на кварцевих та кремнієвих підложках. Визначено перспективність застосування цих плівок для сучасних технологічних цілей.

SUMMARY. The synthesis of complexes of $Fe(COOH)_3 \cdot 3H_2O$, $Fe(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, $Fe(COOH)_2(N_2H_2)_2$ was carried out. Structure and properties of these compounds were studied by EDAX, electron spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, IR spectroscopy, thermogravimetry. The determined a possibility of these compounds as precursors for obtaining by SVD and spray-pyrolysis methods of nano-structured iron oxide coatings on quartz and silicon substrates. The perspective of application of these films for modern technological purposes is defined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пат. России № 2291856*. -Опубл. 20.01.2007.
2. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
3. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.03.2012

УДК 54 – 165

М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик

ТЕРМОДИНАМИКА ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ СИСТЕМЫ Co_3O_4—Mn_3O_4—Fe_3O_4

Проведен физико-химический анализ реакций, протекающих при формировании твердых растворов со структурой шпинели в системе Co_3O_4—Mn_3O_4—Fe_3O_4. Для однотипных шпинелей M^{2+}-$Mn_2^{3+}O_4$ установлено линейное изменение отклонения (в %) стандартной энтропии S^o_{298} от правила аддитивности в зависимости от энтальпии перехода катиона M^{2+} из тетраэдрического окружения в октаэдрическое, которое позволило впервые найти для $CoMn_2O_4$ S^o_{298} =156.7 Дж/моль·К. Показано, что при температуре синтеза направление реакции образования шпинели определяется направлением происходящей при этом реакции ионных превращений; энергия смешения не изменяет установленное таким путем направление процесса. Результаты работы подтверждают физико-химическую обоснованность термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей.

ВВЕДЕНИЕ. Твердые растворы со структурой шпинели на основе оксидов переходных металлов обладают практически неограниченным изоморфизмом и специфической способностью саморегулироваться в отношении фазовой однородности и стехиометрии состава, что позволяет синтезировать однофазные шпинели с требуемой нестехиометрией и в условиях неконтролируемых отклонений от заданного состава, неизбежных в производстве [1, 2]. Высокая гомогенность, а также многообразие по химическому составу и свойствам обеспечили применение таких шпинелей в качестве функциональных материалов для изготовления элементов радиоэлектронной техники с высокими свойствами [3–7]. Более широкому их использованию препятствует недостаточная изученность из-за отмеченного многообразия шпинелей и возрастания трудоемкости экспериментальных исследований по мере усложнения состава. Поэтому актуальны теоретические и полуэмпирические методы прогнозирования свойств шпинелей, получения зависимостей состав—свойство, исходя из минимального количества исходных данных [8, 9]. Для решения проблемы нами разработан термодинамический метод, который опробован на ряде систем и дал положительные результаты [10, 11]. Метод заключается в установлении термодинамическим расчетом участков твердых растворов с аддитивными структурно малочувствительными свойствами, в которых компонентами, определяющими свойства, являются соединения, расположенные в их вершинах. Причиной формирования таких участков является самопроизвольное движение системы к устойчивому состоянию за счет протекания энергетически выгодных ионных превращений с образованием реальных компонентов раствора — химических соединений. Поэтому критерием образования соединений и указанных участков растворов является уменьшение энергии Гиббса происходящих при этом реакций ионных превращений ΔG_T^o (и.п.) [10, 11].

При прогнозировании зависимостей состав—свойство с помощью этого метода исходят из направления прохождения реакции ионных превращений, которое устанавливают по знаку ΔG_T^o (и.п.) без учета энергии смешения ΔG_T^o (см.) [10, 11]. Очевидно, что такое допущение можно считать обоснованным, если при температуре синтеза направление реакции ионных превращений совпадает с направлением реакции образования шпинельного раствора (оксида) ΔG_T^o (обр.).

Цель работы — физико-химическое обоснование метода путем определения количественных соотношений между энергиями Гиббса процессов, протекающих при формировании шпинельных оксидов, и установления степени их влияния на направление реакций образования шпинелей.

В качестве объектов исследования выбраны оксиды со структурой шпинели системы Co_3O_4—Mn_3O_4—Fe_3O_4. Все оксиды содержат переходные металлы, поэтому являются хорошей моделью для

© М.А.Зиновик, Е.В.Зиновик , 2012

проверки справедливости термодинамического метода прогнозирования свойств шпинелей.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. На рис. 1 представлена область твердых растворов со структурой шпинели в системе Co_3O_4—Mn_3O_4—Fe_3O_4. В работе [12] показано, что она разбивается на три участка растворов, ограниченных на рис. 1 жирными линиями (треугольники A, C и четырехугольник B), с аддитивными свойствами.

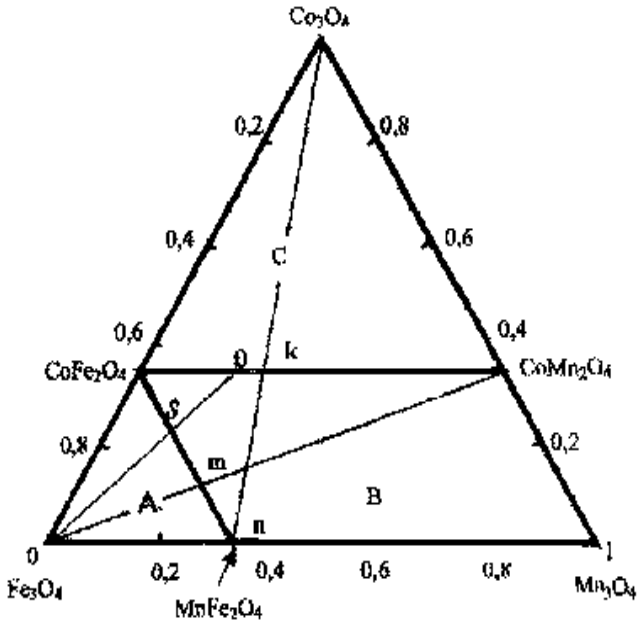


Рис. 1. Область твердых растворов со структурой шпинели в системе Co_3O_4—Mn_3O_4—Fe_3O_4.

При переходе из одного участка в другой изменяются катионный состав раствора и обусловленный им характер концентрационной зависимости свойств [10–12]. Это имеет место потому, что в твердых растворах бинарных систем $CoFe_2O_4$—$MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$—$CoMn_2O_4$ (рис. 1), разделяющих указанные участки, происходят оксидные и ионные превращения, описываемые соответственно уравнениями:

$$2/3FeO + 1/3Mn_2O_3 = 2/3MnO + 1/3Fe_2O_3, \quad (1)$$

$$2/3MnO + 1/3Co_2O_3 = 2/3CoO + 1/3Mn_2O_3, \quad (2)$$

а в области состава $CoFe_2O_4$ — уравнением

$$2/3FeO + 1/3Co_2O_3 = 2/3CoO + 1/3Fe_2O_3. \quad (3)$$

Процессы (1)–(3) протекают слева направо [12]. Уравнению (1) отвечает ионное превращение $2/3Fe^{2+} + 2/3Mn^{3+} \leftrightarrow 2/3Mn^{2+} + 2/3Fe^{3+}$, (2) — $2/3Mn^{2+} + 2/3Co^{3+} \leftrightarrow 2/3Co^{2+} + 2/3Mn^{3+}$, а (3) — $2/3Fe^{2+} + 2/3Co^{3+} \leftrightarrow 2/3Co^{2+} + 2/3Fe^{3+}$.

Уравнения (1), (2) отражают характер оксидных и ионных изменений в любой точке указанных систем. Покажем это. Так, процессы образования шпинельных оксидов составов в точках *n*, *m*, *s* и $CoFe_2O_4$ (рис. 1) можно выразить соответственно уравнениями:

$$2/3Fe_3O_4(FeO\cdot Fe_2O_3) + 1/3Mn_3O_4(MnO\cdot Mn_2O_3) = MnFe_2O_4(MnO\cdot Fe_2O_3); \quad (4)$$

$$2/3Fe_3O_4 + 1/3CoMn_2O_4(CoO\cdot Mn_2O_3) = CoFe_2O_4(CoO\cdot Fe_2O_3)_{1/3}(MnFe_2O_4)_{2/3}; \quad (5)$$

$$1/3Fe_3O_4 + 2/3[(CoFe_2O_4)_{3/4}(CoMn_2O_4)_{1/4}] = (CoFe_2O_4)_{2/3}(MnFe_2O_4)_{1/3}; \quad (6)$$

$$2/3Fe_3O_4 + 1/3Co_3O_4(CoO\cdot Co_2O_3) = CoFe_2O_4. \quad (7)$$

В квадратных скобках записан состав в точке *o* (рис. 1).

Если не учитывать смешение оксидов и образование шпинелей, как в [10–12], то уравнения (4)–(7) можно соответственно записать через простейшие свободные оксиды следующим образом:

$$2/3FeO + 2/3Fe_2O_3 + 1/3MnO + 1/3Mn_2O_3 = MnO + Fe_2O_3; \quad (4')$$

$$2/3FeO + 2/3Fe_2O_3 + 1/3CoO + 1/3Mn_2O_3 = 1/3CoO + 1/3Fe_2O_3 + 2/3MnO + 2/3Fe_2O_3; \quad (5')$$

$$1/3FeO + 5/6Fe_2O_3 + 2/3CoO + 1/6Mn_2O_3 = 2/3CoO + Fe_2O_3 + 1/3MnO; \quad (6')$$

$$2/3FeO + 2/3Fe_2O_3 + 1/3CoO + 1/3Co_2O_3 = CoO + Fe_2O_3. \quad (7')$$

После сокращения одинаковых оксидов (4′), (5′) дают уравнение (1), (7′) — уравнение (3), а (6′) — уравнение

$$1/3FeO + 1/6Mn_2O_3 = 1/3MnO + 1/6Fe_2O_3. \quad (8)$$

Уравнение (8) — это сокращенное на 2 уравнение (1), поэтому они идентичны.

Реакция (1) показывает долю оксидов (ионов), которая претерпевает превращение при образовании шпинелей в количестве 1 моль в точках *n*,*m*; реакция (8) — в точке *s*, а (3) — в точке

$CoFe_2O_4$. Остальная часть оксидов (сокращенная) смешивается и участвует в образовании шпинелей без указанных превращений.

Уравнение (2) получено из реакции

$$2/3Mn_3O_4 + 1/3Co_3O_4 = CoMn_2O_4 . \quad (9)$$

Реакция (9) отражает получение соединения $CoMn_2O_4$ (рис. 1) аналогично реакциям (4), (7), описывающим образование соединений $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$.

Формирование шпинели в точке k (рис. 1) можно выразить уравнением:

$$2/3MnFe_2O_4 + 1/3Co_3O_4 = \\ = (CoFe_2O_4)_{2/3}(CoMn_2O_4)_{1/3} . \quad (10)$$

Опуская смешение, получаем также уравнение (2).

Таким образом, уравнения (1)–(3) отражают характер оксидных (ионных) превращений в шпинельных твердых растворах системы Co_3O_4—Mn_3O_4—Fe_3O_4. Поэтому энергетику оксидных (ионных) превращений будем оценивать термодинамическим анализом реакций (2), (3)*, а энергетику образования шпинельных растворов — реакций (7), (9). Последние реакции учитывают все виды процессов, которые происходят при синтезе шпинелей $CoMn_2O_4$, $CoFe_2O_4$. Тогда неучтенную при определении направления реакции часть энергии (назовем ее энергией смешения) можно найти по разности между энергиями Гиббса реакций образования шпинелей и реакций ионных превращений:

$$\Delta G_T^{\circ} (\text{см.}) = \\ = \Delta G_T^{\circ} (\text{обр.}) - \Delta G_T^{\circ} (\text{и.п.}) . \quad (11)$$

Температурную зависимость энергии Гиббса реакций находили по уравнению [14]:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\cdot\Delta S_{298}^{\circ} + \sum[n_i(H_T^{\circ} - \\ - H_{298}^{\circ})_i]_{\text{кон}} - \sum[n_i(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_i]_{\text{нач}} - \\ - T\sum[n_i(S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})_i]_{\text{кон}} + \\ + T\sum[n_i(S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})_i]_{\text{нач}} . \quad (12)$$

Высокотемпературные составляющие энтальпии $(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})$ и энтропии $(S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})$ заимствовали из работ [15, 16]. Изменения стандартных энтальпии ΔH_{298}° и энтропии ΔS_{298}° реакций определяли по уравнениям [14]:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum(n_i\cdot\Delta H_{i,298}^{\circ})_{\text{кон}} - \sum(n_i\cdot\Delta H_{i,298}^{\circ})_{\text{нач}} ; \quad (13)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum(n_i\cdot S_{i,298}^{\circ})_{\text{кон}} - \sum(n_i\cdot S_{i,298}^{\circ})_{\text{нач}} . \quad (14)$$

Для сравнительной оценки результатов, а также в тех случаях, когда высокотемпературные составляющие отсутствовали, использовали известное приближенное уравнение:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\cdot\Delta S_{298}^{\circ} . \quad (15)$$

Необходимые для расчетов справочные данные брали из работы [17]. Недостающую стандартную энтропию S_{298}° шпинели $CoMn_2O_4$ определяли с помощью правила аддитивности Коппа–Неймана, согласно которому, например, теплоемкость двойного оксида можно представить в виде суммы теплоемкостей простых оксидов [18]:

$$C_p(AO\cdot B_2O_3) = C_p(AO) + C_p(B_2O_3) .$$

Результаты применения правила аддитивности к энтропии однотипных смешанных шпинелей $M^{2+}Mn^{3+}O_4$, в которых катионы M^{2+} располагаются в тетраэдрическом A и в октаэдрическом B окружениях, представлены в таблице. Видно, что значения S_{298}°, вычисленные по правилу аддитивности, для всех шпинелей в различной степени превышают экспериментальные значения. Важно, что процентные выражения разностей меж-

Энтропия шпинелей $M^{2+}Mn_2O_4$ и правило аддитивности энтропии

Шпинель	S_{298}°, Дж/моль·К [17]		Δ = II – I	Δ, % = $\frac{\text{II} - \text{I}}{\text{I}}\cdot 100$
	Эксперимент (I)	S (MO) + S (M_2O_3) (II)		
$CuMn_2O_4$	146.4 ± 16.7	153.1 ± 2.5	6.7	4.6
$NiMn_2O_4$	142.3 ± 16.7	148.4 ± 2.5	6.1	4.3
$CoMn_2O_4$	156.7**	163.2 ± 2.5	6.5*	4.2**
$CdMn_2O_4$	159.0 ± 16.7	165.3 ± 2.5	6.3	4.0

* Рассчитано из значений Δ, % и $S_{298}^{\circ}(MO) + S_{298}^{\circ}(M_2O_3)$; ** найдено из рис. 2.

* Термодинамический анализ реакций (1), (4) проведен ранее [13].

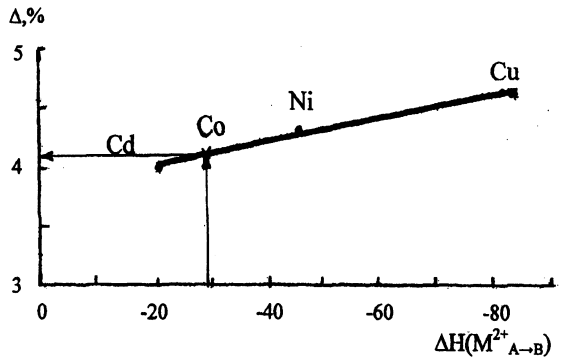


Рис. 2. Отклонение энтропии шпинелей $M^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ (M = Cd, Co, Ni, Cu) от правила аддитивности (Δ, %) в зависимости от энтальпии перехода катиона M^{2+} из тетраэдрического окружения A в октаэдрическое B ($\Delta H(M^{2+}{}_{A\to B})$) [18].

ду этими значениями (Δ, %) находятся в линейной зависимости от энтальпии перехода катиона M^{2+} из A- в B-окружение ($\Delta H(M^{2+}{}_{A\to B})$) (рис. 2). Установление такой закономерности позволило из рис. 2 найти для $CoMn_2O_4$ Δ =4.2 %, а затем вычислить S^o_{298} =156.7 Дж/моль·К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 3 представлены результаты расчетов энергий Гиббса реакции образования $CoFe_2O_4$ (7), реакции происходящих при этом оксидных (ионных) превращений (3) и процесса смешения оксидов (11) в интервале 298—1500 К. Для сравнения приведены температурные зависимости Δ*G*(обр.) реакции $CoO + Fe_2O_3 = CoFe_2O_4$. Поскольку справочные данные ограничены температурами, которые ниже температуры синтеза $CoFe_2O_4$ (1300 К), значение Δ*G*(обр.) реакции (7) при температуре синтеза найдено линейной экстраполяцией данных, вычисленных по уравнению (12) в интервале 800 —940 К. Аномальные изменения температурных зависимостей Δ*G*(обр.) в интервале 740 —800 К обусловлены магнитным разупорядочением $CoFe_2O_4$ в области точки Кюри [16].

Из рис. 3 следует, что значение ΔG_T^o(обр.) реакции (7), найденное для температуры синтеза $CoFe_2O_4$ точным расчетом по уравнению (12), отличается от величины, вычисленной по приближенному уравнению (15), всего на 7.5 %, а для реакции $CoO+Fe_2O_3 = CoFe_2O_4$ результаты расчетов ΔG_T^o(обр.) по уравнениям (12), (15) до температуры магнитного разупорядочения и полиморфного превращения Fe_2O_3 практически совпадают. Поэтому приближение $\Delta G_T^o = \Delta H^o_{298} - T\cdot\Delta S^o_{298}$ является достаточным для расчетов энергии Гиббса реакций образования шпинелей при температурах синтеза и выводов о направлении их протекания.

Точный расчет по уравнению (12) температурной зависимости ΔG_T^o(и.п.) для реакции ионных превращений (3) из-за отсутствия высокотемпературных термодинамических данных для Co_2O_3 осуществить не удалось, поэтому на рис. 3 представлена только зависимость $\Delta G_T^o(T)$, вычисленная по приближенному уравнению (15).

Кроме того, из рис. 3 видно, что точка (температура) T_Z* является весьма характерной, так как она расположена ниже температуры синтеза

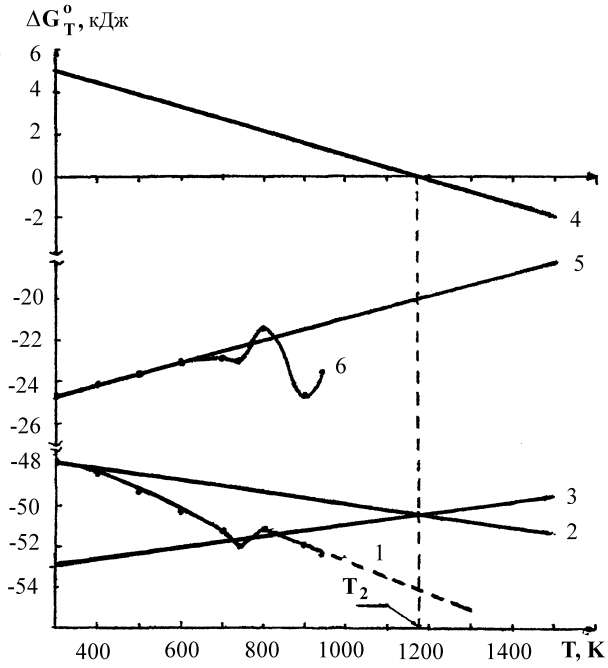


Рис. 3. Температурные зависимости энергий Гиббса: ΔG_T^o(обр.) реакции образования шпинели $2/3Fe_3O_4 + 1/3Co_3O_4 = CoFe_2O_4$ (*1, 2*); ΔG_T^o(и.п.) реакции ионных превращений $2/3FeO + 1/3Co_2O_3 = 2/3 CoO + 1/3Fe_2O_3$ (*3*) и процесса смешения ΔG_T^o(см.) = $=\Delta G_T^o$(обр.) – ΔG_T^o(*и.п.*) (*4*), а также реакции $CoO + Fe_2O_3 = CoFe_2O_4$ (*5, 6*). *1, 6* — Точный расчет по уравнению (12); *2–5* — приближенный расчет по уравнению (15). Пунктир — экстраполяция, $T_{синтеза}$=1300 К.

* Температура (точка) T_Z присуща только твердым растворам, содержащим металлы с переменной валентностью, впервые обнаружена М.А.Зиновиком [13].

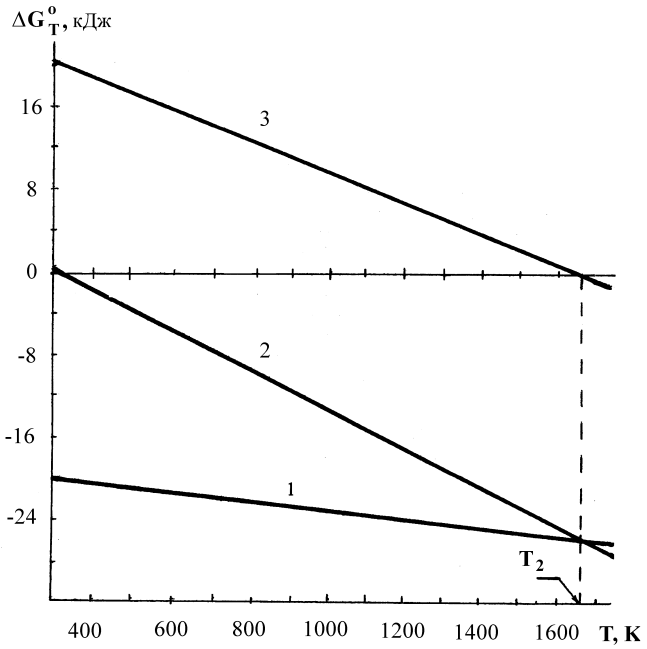


Рис. 4. Температурные зависимости энергий Гиббса: ΔG_T^o(обр.) реакции образования шпинели $2/3Mn_3O_4 + 1/3Co_3O_4 = CoMn_2O_4$ (*2*), ΔG_T^o(и.п.) реакции ионных превращений $2/3MnO + 1/3Co_2O_3 = 2/3CoO + 1/3Mn_2O_3$ (*1*) и процесса смешения ΔG_T^o(см.) (*3*). Приближенный расчет по уравнению (15). $T_{синтеза}$=1200 К.

$CoFe_2O_4$ и в ней ΔG_T^o(и.п.) = ΔG_T^o(обр.), а ΔG_T^o(см.) =0. В области этой точки ΔG_T^o(см.) меняет знак. Выше температуры T_Z ΔG_T^o(см.) становится отрицательной и содействует протеканию процесса образования шпинели. При температуре синтеза ΔG_T^o(обр.) и ΔG_T^o(и.п.) имеют одинаковый знак и указывают на одно и то же направление протекания соответствующих им процессов.

На рис. 4 показаны температурные зависимости ΔG_T^o(обр.), ΔG_T^o(и.п.), ΔG_T^o(см.) реакций (2), (9), рассчитанные только по приближенному уравнению (15). Отсутствие высокотемпературных термодинамических данных для $CoMn_2O_4$ и Co_2O_3 не позволяет использовать точное уравнение (12). Тем не менее хорошее согласие температурных зависимостей ΔG_T^o(обр.) реакции (7), рассчитанных по уравнениям (12), (15), позволяет сделать обоснованное заключение о направлении протекания реакций по данным рис. 4. Из них следует, что точка T_Z располагается выше температуры синтеза (1200 К). Несмотря на это при 1200 К энергии Гиббса реакции образования шпинели $CoMn_2O_4$ и реакции ионных превращений, как и в случае с $CoFe_2O_4$, имеют одинаковые знаки. Следовательно, эти реакции протекают в одном направлении.

Итак, при температуре синтеза направление реакции образования шпинели определяется направлением протекающей при этом реакции оксидных (ионных) превращений; энергия смешения не изменяет установленного таким путем направления процесса.

РЕЗЮМЕ. Проведено фізико-хімічний аналіз реакцій, шо протікають при формуванні твердих розчинів зі структурою шпінелі в системі Co_3O_4—Mn_3O_4—Fe_3O_4. Для однотипних шпінелей $M^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ встановлена лінійна зміна відхилення (в %) стандартної ентропії S^o_{298} від правила адитивності у залежності від ентальпії переходу катіону M^{2+} із тетраедричного оточення в октаедричне, яка дозволила вперше знайти для $CoMn_2O_4$ S^o_{298} =156.7 Дж/моль·К. Показано, що при температурі синтезу напрямок реакції утворення шпінелі визначається напрямком реакції іонних перетворень, яка при цьому відбувається; енергія змішення не змінює встановлений таким чином напрямок процесу. Результати роботи підтверджують фізико-хімічну обгрунтованість термодинамічного методу прогнозування властивостей шпінелей.

SUMMARY. We have done physico-chemical analysis of reactions that run when forming solid solutions with spinel structure in Co_3O_4—Mn_3O_4—Fe_3O_4 system. Linear deflection change (in %) of standard entropy S^o_{298} was stated for the spinels of the type $M^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ from additivity rule depending on transition enthalpy of M^{2+} kation from letraedvical environment that made possible finding $CoMn_2O_4$ S^o_{298} =156.7 J/mol·K for the first time. It was show that under synthesis change spinel forming reaction is determined by the direction of ions transformation reactions running; blending energy does not change set by this nay direction of the process. Results of the work confirm physico-chemical basis of thermodynamic method for spinel properties prognosis.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зиновик М.А.* // Вопросы радиоэлектроники. Сер. Электронная вычислительная техника (технология и производство ЭВМ). -1975. -Вып. 10. -С. 85–87.
2. *Зиновик М.А.* // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, вып. 12. -С. 3005–3014.
3. *Глотов В.Г.* Ферритовые сердечники для запоминающих устройств ЭВМ. -М.: Энергия, 1977.
4. *Зиновик М.А.* Дис. ... докт. хим. наук. -Свердловск, 1985.

5. *А.с. 756494 (СССР)* // Открытия. Изобрет. -1980. -№ 30.
6. *А.с. 989593 (СССР)*. // Там же. -1983. -№ 2.
7. *А.с. 1633466 (СССР)*. // Там же. -1991. -№ 9.
8. *Легасов В.А*. // Журн. неорган. химии. -1986. -**31**, № 11. -С. 2732—2738.
9. *Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б*. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. -М.: Наука, 1983.
10. *Зиновик Е.В*. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 12. -С. 81—87.
11. *Зіновік М.А., Стеценко О.С., Зіновік О.В. та ін.* // Звіт про держбюджетну НДР, № держреєстрації 0106U000982. -Кіровоград. націон. техн. ун-т, 2007.
12. *Зиновик Е.В*. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 8. -С. 90—97.
13. *Зиновик М.А*. // Тези доп. XVIII Укр. конф. з неор--ган. хімії. -Харків, 2011.
14. *Киреев В.А*. Краткий курс физической химии. -М.: Химия, 1969.
15. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е*. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. -М.: Металлургия, 1965.
16. *Резницкий Л.А., Филиппова С.Е., Коржуков Н.Г*. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1974. -**10**, № 3. -С. 477—479.
17. *Глушко В.П*. Термические константы веществ: Справочник в 10-ти выпусках. -М.: АН СССР, ВИНИТИ, 1972 (Вып.VI), 1974 (Вып.VII).
18. *Резницкий Л.А*. // Итоги науки и техники. Сер. Хим. термодинамика и равновесия. -М.: ВИНИТИ, 1978. -Т. 4. -С. 79—117.

Кировоградский национальный
технический университет

Поступила 12.03.2012

УДК 621.315.592:535

Д.М.Фреїк, І.В.Горічок, М.О.Шевчук

ТЕРМОДИНАМІКА ВЛАСНИХ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ І ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТІ МОНОСУЛЬФІДУ САМАРІЮ

Проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів і вільних носіїв заряду у металічній та напівпровідниковій фазі монокристалічного моносульфіду самарію, що знаходиться у рівновазі з парою металу. Визначено температурну залежність лінії солідусу з боку надлишку металу та встановлено переважаючий тип дефектів на межі області гомогенності сполуки.

ВСТУП. Моносульфід самарію кристалізується з надлишком металу в межах ≈ 50.0–54.0 % ат. Sm [1]. Домінуючими точковими дефектами кристалічної гратки вважаються антиструктурні атоми самарію [2, 3], які створюють у забороненій зоні кристала донорні енергетичні рівні. Вакансії сульфуру є акцепторами, що компенсують донорну електричну дію антиструктурних дефектів [4, 5]. Проте кількісному розрахунку концентрації точкових дефектів у залежності від технологічних умов отримання кристалів присвячено мало робіт. Поза увагою залишаються також питання визначення меж області гомогенності сполуки [2–6].

Метою даної роботи є визначення типу та концентрації точкових дефектів у кристалах SmS, що знаходяться у рівновазі з парою металу на межі області гомогенності та розрахунок температурної залежності лінії солідусу з боку надлишку металу.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Концентрації нейтральних точкових дефектів у кристалі при його термодинамічній рівновазі з парою можна визначити з рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів у парі μ_i^g та кристалі μ_i^s [7]. За умови, що при надлишку самарію основними дефектами можуть бути вакансії сульфуру або антиструктурні атоми самарію, отримаємо:

$$-\mu^s_{V_S^o} = \mu^g_S\,, \qquad \mu^s_{\mathrm{Sm}_s^o} = \mu^g_{\mathrm{Sm}} - \mu^g_S\,. \qquad (1)$$

Для моноатомної пари самарію та сірки над SmS [8] хімічний потенціал визначатиметься за формулою [9]:

$$\mu^g = kT\ln P + \mu_0\,, \qquad (2)$$

де

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi mkT)^{3/2}))\,, \quad (3)$$

m — маса атома.

Тиск пари самарію P_{Sm} на межі області гомогенності SmS вважатимемо приблизно рівним тиску пари самарію над чистим Sm. Таке наближення хоч і не є точним, але задовільно виконується для багатьох напівпровідникових кристалів [10]. Розрахована на основі термодинамічних даних, представлених у роботі [11], та описаного методу у роботі [7] температурна залежність P_{Sm} задається рівнянням

$$\lg(P_{\mathrm{Sm}}\,,\text{атм}) = -\frac{8705}{T} + 3.74, \qquad (4)$$

що задовольняє двом експериментальним значенням тиску пари самарію при $T = 1072$ К (P = = 4.18 Па) і $T = 1108$ К (P = 7.7 Па) [8, 11].

Хімічний потенціал дефекту може бути визначений шляхом диференціювання енергії Гіббса кристала по концентрації дефектів. Енергію Гіббса можна представити у вигляді:

$$G = G_0 + G_{el} + (E_{V_S^o} + F_{vib,V_S^o})[V_S^o] + (E_{\mathrm{Sm}_S^o} + F_{vib,\mathrm{Sm}_S^o})[\mathrm{Sm}_S^o] - TS\,, \qquad (5)$$

де G_0 — енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів; G_{el} — енергія Гіббса електронної підсистеми, що не залежить від концентрації нейтральних дефектів; E — енергія утворення точкового дефекту (вакансії чи антиструктурного атома); F_{vib} — вільна коливна енергія дефекту; $[D]$ — концентрації дефекту D; S — конфігураційна ентропія аніонної підгратки, що чисельно рівна:

$$S = k\cdot\ln\frac{N!}{(N-[V_S^o]-[V_S^-]-[\mathrm{Sm}_S^o]-[\mathrm{Sm}_S^+])!\cdot[V_S^o]!\cdot[V_S^-]!\cdot[\mathrm{Sm}_S^o]!\cdot[\mathrm{Sm}_S^+]!}\,, \qquad (6)$$

© Д.М.Фреїк, І.В.Горічок, М.О.Шевчук , 2012

де N — концентрація вузлів у аніонній підгратці.

Здійснюючи диференціювання та використовуючи формулу Стірлінга для спрощення виразів з факторіалом, а також припускаючи, що концентрація дефектів значно менша N, для нейтральних дефектів отримаємо:

$$\mu^{s}_{V^{o}_{Sm}} = E_{V^{o}_{S}} + F_{vib,V^{o}_{S}} - kT\ln\left(\frac{N}{[V^{o}_{S}]}\right); \qquad (7)$$

$$\mu^{s}_{Sm^{o}_{S}} = E_{Sm^{o}_{S}} + F_{vib,Sm^{o}_{S}} - kT\ln\left(\frac{N}{[Sm^{o}_{S}]}\right). \qquad (8)$$

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні вакансії [12]:

$$F_{vib} = -\left\{ 3kT\ln\left(\frac{T_{\theta}}{T}\right) - kT \right\} + x\cdot 3kT\ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \qquad (9)$$

а при утворенні антиструктурного дефекту:

$$F_{vib} = x\cdot 3kT\ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \qquad (10)$$

x — кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω.

Зміну частот коливань атомів біля антиструктурного дефекту SmS визначали із виразу [13]:

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right) = \frac{T_{Sm}\theta_{SmS}}{T_{SmS}\theta_{Sm}}, \qquad (11)$$

тут T_{Sm}, T_{SmS} — температури плавлення, θ_{Sm}, θ_{SmS} — температури Дебая для кристалів самарію та моносульфіду самарію. Для вакансії сульфуру величина ω/ω_0 вважалась варіаційним параметром.

Використовуючи формули (1), (2), (7), (8), отримуємо вирази для знаходження концентрацій нейтральних точкових дефектів:

$$[V^{o}_{S}] = N_J\cdot\frac{P_{Sm}}{K}\cdot\exp\left(-\frac{\mu^{g}_{S,0}}{kT}\right)\cdot$$
$$\cdot\exp\left(-E_{V^{o}_{S}} + \left(-\frac{E_{V^{o}_{S}} + E_{vib,V^{o}_{S}}}{kT}\right)\right); \qquad (12)$$

$$[Sm^{o}_{S}] = N_J\cdot\frac{(P_{Sm})^2}{K}\cdot\exp\left(\frac{\mu^{g}_{Sm,0} - \mu^{g}_{S,0}}{kT}\right)\cdot$$
$$\cdot\exp\left(-\frac{E_{Sm^{o}_{S}} + F_{vib,Sm^{o}_{S}}}{kT}\right). \qquad (13)$$

При виведенні рівнянь (12), (13) тиск пари сірки виразили через тиск пари самарію, використовуючи константу рівноваги реакції $SmS(s) \leftrightarrow Sm(g) + S(g)$, $K = P_{Sm}P_S$. Температурна залежність константи розрахована на основі термодинамічних даних, представлених у роботі [11] та методу, описаного у роботі[14], задається рівнянням:

$$\lg(K_p(T), \text{атм}^2) = -\frac{47703}{T} + 14.096 - 0.159\ln T. \qquad (14)$$

Для визначення концентрацій іонізованих дефектів використано співвідношення

$$\frac{[D^0]}{[D^z]} = \exp\left(\frac{Z}{|Z|}\frac{\varepsilon_1 - \mu}{kT}\right), \qquad (15)$$

де Z — заряд дефекту; ε_1 — енергія іонізації дефекту.

Тоді для однократно іонізованих дефектів:

$$[V^{-}_{S}] = [V^{0}_{S}]\exp\left(-\frac{\varepsilon_1 - \mu}{kT}\right),$$
$$[Sm^{+}_{S}] = [Sm^{0}_{S}]\exp\left(-\frac{\varepsilon_1 - \mu}{kT}\right). \qquad (16)$$

Хімічний потенціал електронів визначали з рівняння електронейтральності:

$$[Sm^{+}_{S}] - [V^{-}_{S}] + \sum n_J = n_s + n_d - p, \qquad (17)$$

де n_J — концентрація іонів Sm з іонізованим f-електроном, що перебував у J-му стані; n_s, n_d — концентрація електронів у s- та d-зоні провідності; p — концентрація дірок у валентній зоні.

Концентрації n_J визначаються за формулою:

$$n_J = \frac{N_J}{1 + (2J+1)\exp\left(\frac{-\varepsilon_J + \mu}{kT}\right)}, \qquad (18)$$

N_J — концентрація іонів самарію у J-му стані, яка, при використанні статистики Больцмана , розраховується згідно з [3]:

$$N_J = N_f\frac{(2J+1)\exp(-\varepsilon_J/kT)}{\sum(2J+1)\exp(-\varepsilon_J/kT)}, \qquad (19)$$

де ε_J — енергія іонізації f-електрона іона самарію у J-му стані.

Концентрація електронів у s- та d-зоні провідності і концентрація дірок у валентній зоні можуть бути визначені із співвідношень:

$$n_s = \left(\frac{2\pi m^{*}_{s}kT}{h^2}\right)^{3/2} ae^{b\frac{\mu}{kT}};$$

$$n_d = \left(\frac{2\pi m_d^* kT}{h^2}\right)^{3/2} a e^{b\frac{\mu - \Delta E_C}{kT}};$$

$$p = \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2} a e^{-b\frac{E_g + \mu}{kT}}, \qquad (20)$$

де коефіцієнти a та b — поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і вираховуються чисельно при апроксимації інтеграла Фермі; μ — хімічний потенціал електронів; m_s^*, m_d^* — ефективні маси електронів у s та d-зонах відповідно; ΔE_C — відстань між s та d-зонами; E_g — ширина забороненої зони (≈ 2.3 еВ [4]).

Для врахування залежності ефективної маси від концентрації електронів у d-зоні провідності визначену у роботі [15] залежність $m(n)$ апроксимовано функцією

$$\frac{m_d^*}{m_0} = \alpha n_d^{\beta} = 0.2459 \cdot 10^{-4} \cdot n_d^{1/3}. \qquad (21)$$

Використовуючи вираз (21), можна отримати рівняння:

$$n_d = N_{c,d} \cdot a\, e^{b\frac{\mu - \Delta E_C}{kT}}, \qquad (22)$$

де $$N_{c,d} = a \cdot N_{c,d(0)}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{b\frac{\mu - \Delta E_C}{kT}},$$

$$N_{c,d(0)} = \left(\frac{2\pi m_0 kT}{h^2}\right)^{3/2}.$$

Систему рівнянь (16), (17) для розрахунку концентрацій точкових дефектів і вільних носіїв заряду при заданих температурі та тиску пари компонентів розв'язували чисельно у середовищі MAPLE 9.5. Енергії утворення дефектів взяті з роботи [16] (V_{Sm} = 11.59 еВ, Sm_S = 6.24 еВ).

Антиструктурний дефект, згідно з літературними даними, вважали дрібним донором з енергією іонізації E_c –0.045 еВ [3], а вакансію сульфуру — дрібним акцептором з енергією іонізації E_v +(≈0.1) еВ [4].

При виборі енергій іонізації f-електронів використано результати роботи [2], згідно з якими в енергетичній структурі моносульфіду самарію необхідно враховувати основний f-рівень електронів (E_c –0.23 еВ), перший збуджений (E_c –0.19 еВ) та другий збуджений, який кристалічним полем розщеплюється на п'ять окремих рівнів: E_c –0.1164, –0.1125, –0.1030, –0.099, –0.090 еВ.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Результати проведених розрахунків концентрації електронів, іонів самарію N_J і точкових дефектів у кристалах SmS у залежності від температури при максимальному тиску пари самарію представлено на рис. 1. Зростання концентрації електронів із підвищенням температури відбуває-

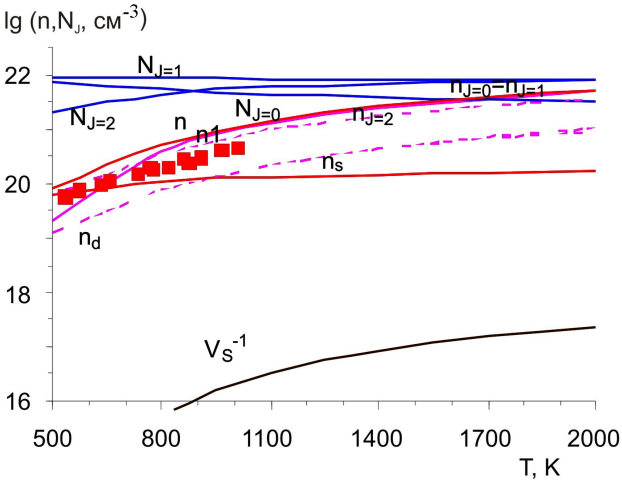


Рис. 1. Залежності концентрації електронів (n — повна концентрація; n_s, n_d — концентрація електронів у s- та d-зонах відповідно) атомів самарію N_J, іонізованих атомів самарію (n_J) та однократно іонізованих вакансій сульфуру [V_S^-] у SmS при максимальному тиску пари самарію. Суцільні і штрихові лінії — розрахунок; — експеримент [6].

ться за рахунок іонізації f-електронів атомів самарію. Концентрація електронів у d-зоні провідності для температур T >900 K є значно вищою, ніж у s-зоні. Концентрація ж дефектів при цьому є незначною і практично не впливає на концентрацію вільних електронів (рис. 1). Переважаючим типом дефектів є однократно іонізовані вакансії сульфуру, а концентрація антиструктурних — на два порядки нижчою. Варто зазначити, що хоча енергії утворення вакансій сульфуру є значно вищими, ніж антиструктурних дефектів, переважання концентрації перших над другими зумовлено ефектом самокомпенсації. Тобто енергетичні рівні вакансій сульфуру є пастками для електронів, кожен з яких, опускаючись із зони провідності на рівень E_v +0.1 еВ, приводить до збільшення за модулем енергії кристалу на величину ≈ 2.3 еВ.

Зауважимо, що результати, представлені на рис. 1, отримано в наближенні $\omega/\omega_0 = 1$, тобто

частота коливань атомів біля вакансії не змінюється. Зрозуміло, що таке припущення є малоймовірне, і тут важливим є інший результат. За температур $T > 1000$ К концентрація електронів $n \approx 10^{21}$ см$^{-3}$, що перевищує критичну концентрацію n_c, при якій відбувається ізоморфний фазовий перехід напівпровідник—метал. Такий перехід є наслідком екранування вільними електронами електричного поля домішкових центрів, у результаті чого всі дефекти і *f*-електрони атомів самарію стають повністю іонізованими [17].

Значення n_c може бути приблизно оцінене із співвідношення [17]:

$$n_c^{1/3} a_B = 0.25 , \qquad (23)$$

де a_B — борівський радіус, який чисельно рівний:

$$a_B = \frac{\varepsilon_\infty h^2}{m^* e^2} , \qquad (24)$$

тут ε_∞ — діелектрична проникність ($\varepsilon_\infty = 18$ [3]); m^* — ефективна маса електрона. При $m^* = m_0$ критична концентрація становить $\approx 10^{20}$ см$^{-3}$.

У металічній фазі концентрації точкових дефектів неможливо розрахувати за представленою вище схемою через відсутність нейтральних вакансій та антиструктурних дефектів. У цьому випадку необхідно розв'язати систему двох рівнянь:

$$-\mu_{V_S^-} = \mu_S^g ; \quad \mu_{Sm_S^+} = \mu_{Sm}^g - \mu_S^g , \qquad (25)$$

де хімічний потенціал газу задається рівнянням (2), а хімічний потенціал дефекту визначається шляхом диференціювання виразу (5), в якому

$$G_{el} = (n_s + n_d)\mu . \qquad (26)$$

Хімічний потенціал електронів визначали з рівняння електронейтральності:

$$Z_{V_S^-}[V_S^-] + Z_{Sm_S^+}[Sm_S^+] + N = n_s + n_d , \qquad (27)$$

при цьому вважали, що концентрація дірок значно менша за концентрацію електронів та точкових дефектів.

Розрахована за такою моделлю концентрація вакансій сульфуру при фіксованій температурі на порядок більша у порівнянні з моделлю, яка не враховує повної іонізації дефектів та *f*-електронів. Це зумовлено зростанням ефекту самокомпенсації у металічній фазі, оскільки концентрація електронів при переході напівпровідник—метал зростає до величини $> 10^{22}$ см$^{-3}$.

Близьке до експериментального значення ширини області гомогенності SmS (≈ 54 % ат. [1]) отримано при використанні для вакансії сульфуру числового значення зміни частоти коливань $\omega/\omega_0 \approx 0.7$. Дана величина є цілком прийнятна для такого типу дефектів [18].

Розрахована лінія солідусу моносульфіду самарію з боку надлишку металу носить ретроградний характер, а її температурна залежність передбачає максимум розчинності самарію при температурах $T \approx 1700$ К (рис. 2). Тобто саме за такої температури можна отримувати кристали, максимально насичені металом.

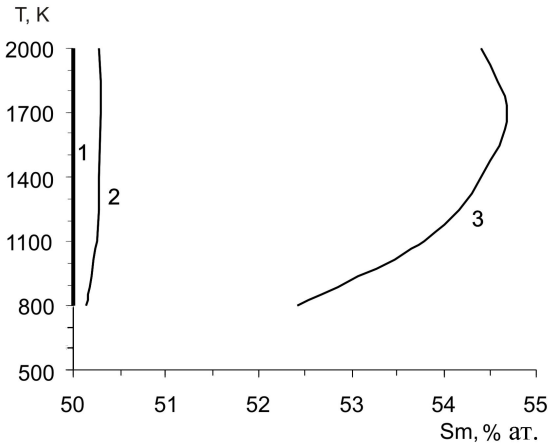


Рис. 2. Температурна залежність лінії солідусу моносульфіду самарію з боку надлишку металу за умови зміни частоти коливань атомів біля вакансії сульфуру ω/ω_0: *1* — 1.0; *2* — 0.8; *3* — 0.7.

ВИСНОВКИ. Представлено теоретичні основи розрахунків концентрації точкових дефектів у нестехіометричному SmS. Переважаючим типом власних точкових дефектів у кристалах моносульфіду самарію, максимально насичених металом в інтервалі температур $T = (1000—2000)$ К, є однократно іонізовані вакансії сульфуру V_S^-. При надлишку металу лінія солідусу моносульфіду самарію носить ретроградний характер, а максимальна ширина області гомогенності знаходиться при температурі $T \approx 1700$ К.

РЕЗЮМЕ. Проведен расчет концентраций точечных дефектов и свободных носителей заряда в металлической и полупроводниковой фазе монокристаллического моносульфида самария, находящегося в равновесии с паром металла. Определена температурная

зависимость линии солидуса со стороны избытка металла и установлен преобладающий тип дефектов на границе области гомогенности соединения.

SUMMARY. The calculation of the concentration of point defects and free charge carriers in metallic and semiconductor single-crystal phase samarium monosulfid, which is in equilibrium with a pair of metal. The temperature dependence of the solidus line of the excess metal and found predominant type of defects on the edge of the homogeneity compounds.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Сергеева В.М., Гончарова Е.В., Картенко Н.Ф. и др.* // Неорган. материалы. -1972. -**13**, № 12. -С. 2114–2119.
2. *Улашкевич Ю.В., Каминский В.В., Голубков А.В.* // Физика и техника полупроводников. -2009. -**43**, № 3. -С. 324–328.
3. *Каминский В.В., Васильев Л.Н.* // Физика тв. тела. -2008. -**50**, № 4. -С. 685–688.
4. *Голубков А.В., Гончаров Е.В., Капустин В.А. и др.* // Там же. -1980. -**22**, № 12. -С. 3561–3567.
5. *Васильев Л.Н., Каминский В.В.* // Там же. -1994. -**36**, № 4. -С. 1172–1175.
6. *Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н.* // Там же. -2002. -**44**, № 8. -С. 1501—1505.
7. *Медведев С.А.* Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$. -М.: Мир, 1970.
8. *Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман Г.Ш.* Термодинамика соединений лантаноидов: справочник. -Киев: Наук. думка, 1979.
9. *Румер Ю.Б.* Термодинамика, статистическая физики и кинетика. -М.: Наука, 1972.
10. *Зломанов В.П., Новоселова А.В.*. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл—халькоген. -М.: Наука, 1987.
11. *Кнунянц И.Л.* Химическая энциклопедия. В пяти томах. -М.: Совет. энциклопедия, 1988.
12. *Prokopiv V.V., Fochuk P.M., Gorichok I.V., Vergak E.V.* // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. -2009. -**12**, № 13. -P. 412–416.
13. *Светухин В.В., Булярский С.В., Санчищин Д.В.* // Письма в Журн. теорет. физики. -2004. -**30**, № 6. -С. 9—15.
14. *Захаров И.В., Никитаев А.Т., Простов В.Н., Пурмаль А.П.* Химическая термодинамика (задачи, примеры, задания). Учебное пособие / Под ред. В.Н.Простова. -М.: МФТИ, 2000.
15. *Фреїк Д.М., Горічок І.В., Шевчук М.О.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2012. -**13**, № 1. -С. 27–29.
16. *Шевчук М.О.* // Там же. -2011. -**12**, № 4. -С. 970–973.
17. *Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П. и др.* Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. -Ленинград: Наука, 1973.
18. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. -М.: Мир, 1969.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника

Надійшла 23.04.2012

УДК 541.11

Н.В.Котова, Н.И.Усенко, В.С.Судавцова

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ СИСТЕМ Ni—ЭЛЕМЕНТ IV ПЕРИОДА

Проведена экспертная оценка собственных и литературных данных об энтальпиях смешения расплавов систем Ni—элемент IV периода с целью выделения достоверной информации из всего массива экспериментальных данных. Полученные величины сопоставлены с различными факторами, определяющими характер взаимодействия компонентов в указанных расплавах (разница энергий выхода электрона, разность электроотрицательностей, размерный фактор).

ВВЕДЕНИЕ. Получение надежных экспериментальных данных по термодинамическим свойствам жидких сплавов и последующее их обобщение с целью понимания природы взаимодействия компонентов в этих системах необходимы для установления количественной связи между макроскопическими свойствами расплавов и характером межмолекулярных взаимодействий, что способствует решению многих фундаментальных и практических проблем и является одной из главных задач физической химии. На протяжении ряда лет авторы настоящей работы изучают термодинамические свойства никельсодержащих двойных и тройных расплавов методом калориметрии [1], а также моделируют интегральные энтальпии смешения ($\Delta_m H$) жидких тройных сплавов по данным соответствующих граничных двойных систем, поскольку исследование тройных расплавов является достаточно сложным и трудоемким процессом.

Цель работы — проведение экспертной оценки собственных и литературных данных об энтальпиях смешения расплавов систем Ni—элемент IV периода для выделения достоверной информации из всего массива экспериментальных данных с последующим сопоставлением полученных величин с различными факторами, определяющими характер взаимодействия компонентов в указанных расплавах. Из литературных источников следует особо выделить работу [2], в которой тщательно собраны все имеющиеся на тот период сведения об энтальпиях образования твердых и жидких фаз никеля с различными элементами Периодической системы, полученных различными экспериментальными методами, а также приведены значения энтальпий, рассчитанные по модели Миедемы. Наш анализ дополнен современными данными по энтальпиям смешения расплавов систем Ni—элемент IV периода с акцентом на значениях $\Delta_m H$, полученных методом прямого калориметрического определения этих величин. Для систем Ni—{Sc,As,Se} привлечены стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) конгруэнтно плавящихся интерметаллидов этих систем в связи с исследованиями в ограниченном интервале составов или отсутствием данных для жидкой фазы вообще (корреляция между величинами $\Delta_f H$ и $\Delta_m H$ показана в работе [3]).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В таблице представлены экстремумы энтальпий образования жидкой и твердой фаз систем Ni—элемент IV периода, отобранные на основе этого анализа.

Таким образом, результаты изучения энтальпии смешения жидких сплавов никеля с элементами IV периода представляют собой целостную картину, отражающую особенности взаимодействия компонентов сплавов в жидком состоянии. Представляет также интерес установление связи между термодинамическими свойствами жидких сплавов и типом диаграмм фазовых равновесий, поскольку диаграмма фазовых равновесий является наглядным отображением особенностей межатомного взаимодействия компонентов.

Для оценки влияния второго компонента на термохимические свойства расплавов Ni—элемент IV периода на рис. 1 приведены значения предельных парциальных энтальпий смешения второго компонента $\Delta_m \overline{H}_2^{\infty}$, а на рис. 2, *а* — значения $\Delta_m H_{extr}$ в расплавах соответствую-

© Н.В.Котова, Н.И.Усенко, В.С.Судавцова , 2012

Экстремумы энтальпий образования жидкой ($\Delta_m H_{extr}$) и твердой ($\Delta_f H^0$) фаз систем Ni—элемент IV периода, кДж·моль$^{-1}$

Система	T, К	Концентрационный интервал исследований	$\Delta_m H_{extr}$, $\Delta_f H^0$	Литература
Ni–Ca	1120	Весь интервал	–6.8	[4]
Ni–Sc	298	NiSc	–44.7 ± 2.3	[5]
		Ni_2Sc	–43.0 ± 2.3	
Ni–Ti	1873	$0<x_{Ti}<0.6$	–41.6 ± 1.1	[6]
Ni–V	2230	Весь интервал	–17.4	[7]
	2020	На основе никеля		
Ni–Cr	2200	Широкая область составов	–5.8	[8]
Ni–Mn	1773	Весь интервал	–11.2	[9]
Ni–Fe	1873	”	–4.72	[10–12]
Ni–Co	1813	Широкая область составов	0.4	[12, 13]
Ni–Cu	1753	Весь интервал	3.9 ± 0.6	[14]
Ni–Zn	1800	”	–12.8	[15]
Ni–Ga	1770	Широкая область составов	–3.2 ± 2.7	[16]
Ni–Ge	1800	$0<x_{Ni}<0.7$	–37.9 ± 0.6	[17]
Ni–As	298	NiAs	–36, –34	[18, 19]
Ni–Se	298	$Ni_{0.487}Se_{0.513}$	–35.5	[20]

щих систем в зависимости от порядкового номера второго компонента.

Из рис. 1 и 2, *а* видно, что зависимости значений $\Delta_m\overline{H}_2^{\infty}$ и $\Delta_m H_{extr}$ от расположения элемента имеют достаточно сложный ход. Усиление взаимодействия, которое проявляется в увеличении экзотермических эффектов смешения и наблюдается при переходе от Ca к Sc и Ti, сменяется достаточно монотонным (за некоторыми исключениями) уменьшением экзотермических эффектов сплавообразования с никелем в ряду 3*d*-металлов от V к Cu. В дальнейшем, начиная с Zn при переходе вдоль ряда элементов IV периода, снова наблюдается последовательное нарастание тепловых эффектов взаимодействия с никелем.

Подобные тенденции взаимодействия компонентов находят также отражение в закономерном изменении числа и термической стабильности фаз на фазовых диаграммах соответствующих систем. Так, для систем, в которых наблюдаются наибольшие экзотермические эффекты смешения, диаграммы состояния характеризуются наличием значительного количества устойчивых интерметаллических соединений, в том числе конгруэнтно плавящихся. Это относится в первую очередь к системам Ni—{Ca, Sc, Ti, Ga, Ge, As} [21]. Экстремумы интегральных энтальпий смешения, как правило, смещены в область концентраций, соответствующих существованию максимального количества наиболее тугоплавких соединений, а сами величины энтальпий смешения, как правило, близки по величине к энтальпиям образования твердых интерметаллических соединений соответствующего состава. Системы с практически нулевыми эффектами смешения Ni—{Fe, Co, Cu} характеризуются наличием непрерывных рядов твердых растворов на соответствующих фазовых диаграммах. Эти факты свидетельствуют о близости параметров межчастичного взаимодействия в твердом и жидком состояниях сплавов этих систем. Об этом же свидетельствуют и данные структурных исследований, которые позволяют сделать заключение о существовании четкой корреляции между структурой твердых и жидких фаз. Так, в расплавах систем с сильным межчастичным взаимодействием в области существования конгруэнтно плавящихся соединений сохраняется ближнее упорядочение, свойственное кристаллическому строению [22, 23], в то вре-

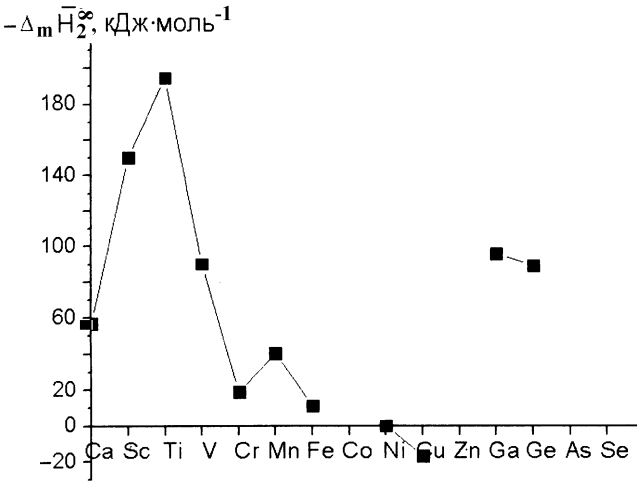


Рис. 1. Зависимость первых парциальных для второго компонента энтальпий смешения жидких сплавов систем Ni—элемент IV периода от порядкового номера последнего.

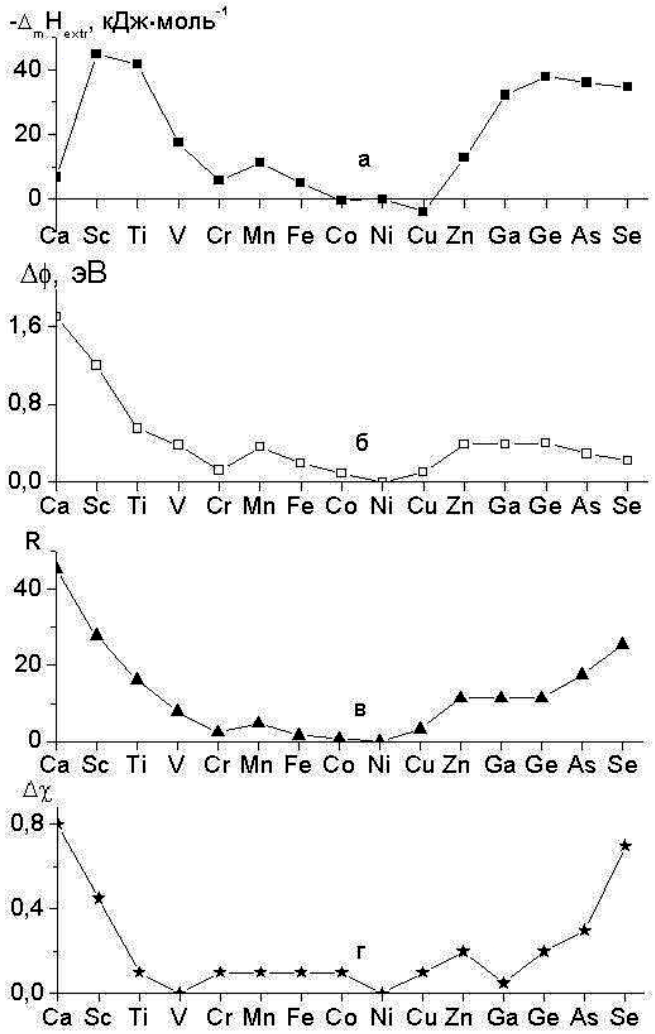


Рис. 2. Зависимость экстремума интегральных энтальпий (*а*), разницы работы выхода электрона (*б*), размерного фактора (*в*) и разницы электроотрицательностей (*г*) жидких сплавов систем Ni—элемент IV периода от порядкового номера второго компонента.

мя как для расплавов систем с широкими областями существования твердых растворов характерно статистическое распределение атомов разного сорта с отсутствием преобладающих группировок [24].

Для анализа полученной зависимости изменения величин энтальпий смешения никеля от номера элемента IV периода целесообразно привлечь традиционные металлохимический и размерный факторы. Согласно принятым в настоящее время представлениям, энергия взаимодействия в металлических расплавах определяется примерно теми же факторами, что и образование соответствующей химической связи в твердом теле, а именно, перераспределением электронной плотности при образовании расплава из компонентов. При этом энтальпия системы понижается тем сильнее, чем больше разница энергий внешних валентных электронов компонентов. Переход электронов от компонента с более высокими энергетическими уровнями на более низко расположенные уровни второго способствует формированию ионной составляющей связи, что сопровождается определенным переносом заряда, который может быть зафиксирован экспериментально, например, по изменению оже-спектров при образовании сплава из чистых компонентов. В частности, такой перенос заряда, приводящий к увеличению электронной плотности в 3*d*-зоне никеля, был зафиксирован в сплавах никеля с 3*d*-Me начала периода [25], что коррелирует со значительными экзотермическими значениями энтальпий смешения в этих расплавах. В работе [25] также показано, что при взаимодействии Ni с Cr, Mn, Fe, Co и Cu сколько-нибудь заметного переноса заряда не происходит. Соответственно, энтальпии образования жидких сплавов этих систем характеризуются или малыми экзотермическими, или малыми эндотермическими величинами.

Мерой разницы энергий электронных уровней компонентов могут служить такие металлохимические факторы, как разность электроотрицательностей компонентов либо разность энергий Ферми внешних валентных электронов компонентов, которую можно оценить, например, по данным о работе выхода электронов. Помимо металлохимического фактора на энергетику сплавообразования существенное влияние оказывает и размерный фактор, поскольку эффективное перекрывание электронных облаков при образовании сплава, а также эффективный перенос заряда, способствующие понижению энтальпии системы при образовании сплава, возможны при условии соответствия атомных размеров компонентов. В противном случае эффективное взаимодействие компонентов ослабляется, что соответствует положительным вкладам в энергетику сплавообразования. На рис. 2 приведено сопоставление изменения металлохимических факторов в ряду Ni—элемент IV пе-

риода с изменением величины экстремума энтальпии смешения соответствующих расплавов. В качестве металлохимических факторов были взяты разность работ выхода электрона компонентов [26], разность электроотрицательностей компонентов $\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B|$, где χ_A и χ_B — электроотрицательности компонентов A и B, взятые из источника [27], а также размерный фактор R:

$$R = \frac{r_A - r_B}{(r_A - r_B)/2} \cdot 100\ \%,$$

где r_A и r_B — атомные радиусы компонентов A и B по данным [28].

ВЫВОДЫ. Анализ приведенных на рис. 2 величин позволяет сделать вывод, что однозначного соответствия между зависимостью величин $\Delta_m H_{extr}$ от порядкового номера компонента (рис. 2, *а*) и какой-либо одной из кривых, приведенных на рис. 2, *б*,*в*,*г*, не наблюдается. В то же время просматривается достаточно четкая корреляция между зависимостями, представленными на рис. 2, *а* и 2, *б*, что свидетельствует о преобладающем влиянии на энергетику процесса фактора возможности понижения энергии внешних валентных электронов компонента при сплавообразовании. Те системы, для которых когерентность между зависимостями рис. 2, *а* и 2, *б* нарушается (например, Ni—{Ca,Sc}), характеризуются значительным (до 50 %) размерным несоответствием (рис. 2, *в*), из-за которого перекрывание электронных оболочек не достигает той эффективности, которой можно было бы ожидать, опираясь исключительно на энергетические характеристики валентных электронов. Следует отметить, что экспериментальное исследование жидких сплавов на сегодняшний день остается наиболее достоверным источником информации по энергетическим характеристикам процесса сплавообразования, поскольку полуэмпирические модели, использующие приведенные выше характеристики, например, модель Миедемы, дают информацию, отличающуюся от экспериментальной, причем иногда довольно значительно, что подтверждает проведенное авторами работы [2] сопоставление величин экспериментальных энтальпий смешения с рассчитанными по теории Миедемы. В то же время расчеты из первых принципов для жидких сплавов также не являются пока что достаточно разработанными.

Таким образом, анализ изменения энтальпий смешения расплавов в ряду Ni—элемент IV периода продемонстрировал отсутствие единого фактора, дающего возможность однозначно объяснить степень взаимодействия в этих сплавах, и показал необходимость комплексного подхода к анализу с привлечением широкого спектра традиционных и современных экспериментальных методов исследования.

РЕЗЮМЕ. Проведено експертну оцінку власних та літературних даних по ентальпіях змішування розплавів систем Ni—елемент IV періоду з метою виділення достовірної інформації з наявного масиву експериментальних даних. Отримані величини порівняні з різними факторами, що визначають характер взаємодії компонентів у зазначених розплавах (різниця енергій виходу електрона, різниця електронегативностей, розмірний фактор).

SUMMARY. The expert assessment of our own and literature data on mixing enthalpies of liquid alloys of Ni with IV period elements is presented in this review in order to provide reliable information from the total set of experimental data. Obtained values are compared with various factors determining the nature of the components interaction in these melts (work functions of electrons, electronegativity difference and the size factor).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Судавцова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А.* Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 3 (сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). -Київ: Логос, 2005.
2. *Niessen A.K., Miedema A.R., de Boer F.R., Boom R.* // Physica B. -1988. -**152**. -P. 303—346.
3. *Colinet C.* Thermochim. Acta. -1998. -**314**. -P. 229—245.
4. *Notin M., Belbacha D., Rahmane M. et al.* // J. Less-Common Met. -1990. -**162**. -P. 221—229.
5. *Selhaoui N., Kleppa O.J.* // J. All. Comp. -1993. -**191**. -P. 145—149.
6. *Турчанин М.А., Белоконенко И.В., Агравал П.Г.* // Расплавы. -2001. -№ 3. -С. 53—60.
7. *Schaefers K., Qin J., Rosher-Kuhn M. et al.* // Can. Metal. Quart. -1996. -**35**, № 1. -С. 47—51.
8. *Судавцова В.С.* // Металлы. -1999. -№ 5. -С. 97—99.
9. *Баталин Г.И., Стукало В.А., Нещименко Н.Я. и др.* // Журн. физ. химии. -1981. -**55**, № 10. -С. 2469—2471.
10. *Баталин Г.И., Миненко Н.Н., Судавцова В.С.* // Металлы. -1974. -№ 5. -С. 99—108.
11. *Predel B., Mohs R* //. Arch. Eisenhuttenwes. -1970. -**41**, № 2. -P. 143—149.

12. *Iguchi I., Tozaki Y, Kakizaki M. et al.* // J. Iron Steel Inst. Japan. -1981. -**7**, № 7. -P. 925—932.
13. *Predel B., Mohs R.* // Arch. Eisenhuttenwes. -1970. -**41**, № 1. -P. 61—66.
14. *Nikolaenko I.V., Turchanin M.A.* // Met. Mat. Trans. -B. -1997. -**28**, № 6. -P. 1119—1130.
15. *Franke P., Neuschutz D.* Landolt-Bornstein - Group IV Physical Chemistry. -2007. -**19B5**. -Book Binary Systems. P-t 5: Binary Systems Suppl. 1. -P. 1—4.
16. *Sudavtsova V.S., Kotova N.V., Kudin V.G. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. A. -2010. -**84**, № 2. -P. 176—179.
17. *Судавцова В.С., Котова Н.В., Зиневич Т.Н.* Неорган. материалы. -2007. -**43**, № 4. -С. 560—564.
18. *Esin Yu.O., Bayer V.M., Gel'd P.V. et al.* // Russ. Metall. -1974. -№ 4. -P. 52—56.
19. *Henig E.-Th., Lukas H.L.* // Proc. J.. de Calorimetrie et d'Analyse Thermique, Grenoble, 1975. -**6**. -P. 13.1.
20. *Gronvold F.* // Acta Chem. Scand. -1972. -**26**, № 5. -P. 2085—2099.
21. *Диаграммы* состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П.Лякишева. -М.: Машиностроение, 1998.
22. *Казимиров В.П., Роик А.С., Перевертайло В.М. и др.* // Сверхтв. материалы. -2008. -№ 4. -С. 35—52.
23. *Казимиров В.П., Роик А.С., Самсонников А.В. и др.* // Там же. -2009. -№ 4. -С. 40—54.
24. *Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф.* // Свойства металлических расплавов. -М.: Металлургия, 1988.
25. *Муллакаев М.С., Габитов Э.В.* Вестн. Башкир. ун-та. -2000. -№ 2–3. -С. 15—18.
26. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства веществ. -М.: Наука, 1981.
27. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. -М.: Диалог-МГУ, 2002.
28. *Современная* кристаллография: в 4 т. -М.: Наука, 1979.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев
Институт проблем материаловедения
им. Н.И.Францевича НАН Украины, Киев

Поступила 26.10.2011

УДК 541.135

Э.А.Стезерянский, И.В.Удод, А.А.Омельчук

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I)

Методом гидродинамической вольтамперометрии изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) из растворов, содержащих 1 ммоль·л$^{-1}$ бис(тиосульфато)купрата(I) натрия $Na_3[Cu(S_2O_3)_2]$, 0.01—0.2 моль·л$^{-1}$ тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ (соотношение $Cu : S_2O_3$ 1:10—1:200) и разное количество перхлората натрия $NaClO_4$ (C_{Na^+} = 0.5 моль·л$^{-1}$, pH 9.6 ± 0.2). Установлено, что электрохимически активной частицей является линейный комплекс $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$. Восстановление комплексов меди(I) в интервале соотношений $Cu : S_2O_3$ 1:20—1:70, где в объеме раствора доминирует комплекс $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$, происходит в диффузионном режиме. В растворах с соотношением $Cu : S_2O_3$ 1:100—1:200 реакции переноса электрона предшествует диссоциация комплекса $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$. Электродный процесс в растворе с соотношением $Cu : S_2O_3$ 1:10 осложнен предшествующей химической реакцией присоединения аниона $S_2O_3^{2-}$ к комплексу $CuS_2O_3^-$.

ВВЕДЕНИЕ. Присутствие солей меди в нетоксичных тиосульфатных растворах гидрометаллургического выщелачивания золота значительно ускоряет процесс растворения этого металла в рудной породе. Редокс-пара тиосульфатных солей Cu^+/Cu^{2+} является медиатором переноса электрона от металлического золота к молекуле кислорода [1]. Некоторые из этих окислительно-восстановительных химических реакций протекают по электрохимическому механизму и для управления процессами выщелачивания необходимо знать закономерности электрохимического поведения тиосульфатных комплексов меди(I).

Процессы катодного восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) в концентрированных гальванических растворах рассмотрены в работах [2–4]. Показано, что тиосульфатный электролит для гальванического меднения стабилен, обладает высокой рассеивающей способностью и позволяет наносить мелкокристаллические покрытия. Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) при соотношении $Cu : S_2O_3$ 1:4—1:10 протекает в диффузионном режиме.

При эксплуатации выщелачивающих растворов характерно значительное изменение соотношения концентраций катионов металлов и лиганда. Представляется интересным изучить процессы электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) в широком интервале соотношений $Cu : S_2O_3$. Цель работы — изучение электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) при соотношении $Cu : S_2O_3$ 1:10 —1:200.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Рабочие растворы готовили из бис(тиосульфато)купрата(I) $Na_3[Cu(S_2O_3)_2]\cdot 2H_2O$, тиосульфата $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ и перхлората натрия $NaClO_4\cdot H_2O$. Аналитическая концентрация ионов меди Cu(I) составляла 1 ммоль·л$^{-1}$, тиосульфат-ионов $S_2O_3^{2-}$ 0.01–0.2 моль·л$^{-1}$ (соотношение $Cu : S_2O_3$ 1:10—1:200). Постоянную суммарную концентрацию катионов натрия 0.5 моль·л$^{-1}$ поддерживали введением необходимого количества $NaClO_4$. Значение кислотности растворов (pH 9.6 ± 0.2) создавали добавлением гидроксида натрия NaOH. Для приготовления электролитов применяли реактивы квалификации ч.д.а. и бидистиллированную воду. Бис(тиосульфато)купрат(I) натрия синтезировали по методике [5].

Исследование кинетики восстановления комплексов меди(I) проводили методом вращающегося дискового электрода с использованием потенциостата IPC-pro M и электрохимического датчика Модуль ЕМ-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли персональным ком-

© Э.А.Стезерянский, И.В.Удод, А.А.Омельчук , 2012

пьютером с помощью программы IPC2000.

Диаметр поликристаллического медного дискового электрода составлял 3 мм. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлорид-серебряный с насыщенным раствором NaCl. Все потенциалы приведены в шкале этого электрода. Скорость развертки потенциала при получении поляризационных кривых — 5 мВ·с$^{-1}$. Диапазон скоростей вращения дискового электрода составлял 500–2500 об·мин$^{-1}$ Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре 25 ± 0.5 °С.

Медный рабочий электрод полировали порошком оксида алюминия с размером частиц 0.5 мкм. Перед измерениями поверхность электрода химически полировали в смеси фосфорной, азотной, уксусной кислот (190, 56, 50 г·л$^{-1}$ соответственно) и протирали влажной пастой гидроксида кальция с промывкой дистиллированной водой после каждой операции. Кислород из растворов удаляли продувкой аргона в течение 20 мин.

Значения равновесных концентраций комплексных частиц в растворах рассчитывали с помощью программы HySS [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В системе Cu^+—$S_2O_3^{2-}$—H_2O присутствует несколько комплексных частиц. Их состав, реакции образования и константы устойчивости приведены в табл. 1.

Распределение комплексных частиц от логарифма равновесной концентрации анионов тиосульфата, рассчитанное на основании приведенных констант устойчивости, представлено на рис. 1. В исследуемых растворах присутствуют все комплексные формы: при соотношении Cu : S_2O_3 1:10 наблюдается примерно равное содержание $CuS_2O_3^-$ и $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$.

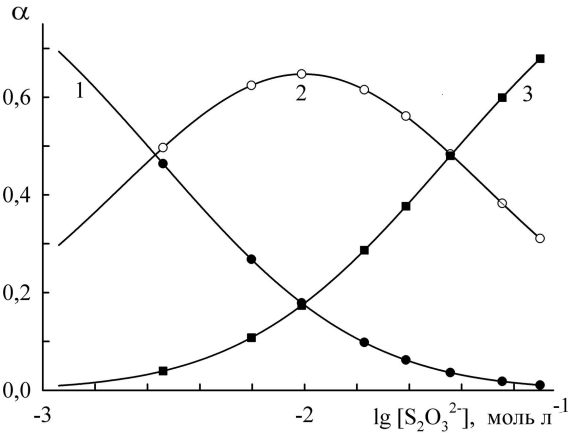


Рис. 1. Распределение комплексов в системе Cu^+—$S_2O_3^{2-}$—H_2O: *1* – $CuS_2O_3^-$; *2* – $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$; *3* – $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$. Точки — рабочие растворы.

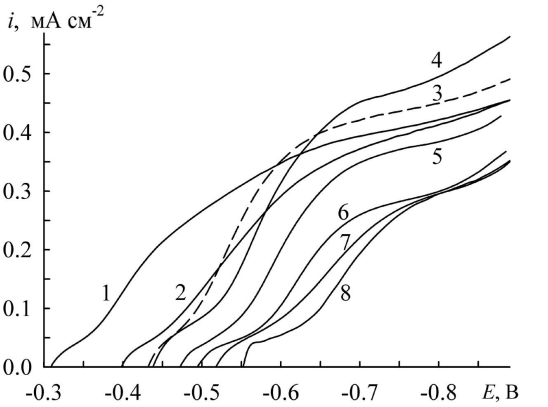


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) в растворах, содержащих 1 ммоль·л$^{-1}$ Cu^+ и 0.01–0.2 моль·л$^{-1}$ тиосульфат-ионов $S_2O_3^{2-}$. Соотношение Cu : S_2O_3: *1* — 1:10; *2* — 1:20; *3* — 1:30; *4* — 1:50; *5* — 1:70; *6* — 1:100; *7* — 1:150; *8* — 1:200. Скорость вращения электрода 1500 об·мин$^{-1}$, *v* =5 мВ·с$^{-1}$.

Т а б л и ц а 1

Реакции образования и константы устойчивости комплексных частиц в системе Cu^+—$S_2O_3^{2-}$—H_2O

Частица	Реакция		lgβ	Литература
$CuS_2O_3^-$	$Cu^+ + S_2O_3^{2-} \leftrightarrow CuS_2O_3^-$	(1)	9.70	[7]
$Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	$Cu^+ + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	(2)	12.27	[8]
$Cu(S_2O_3)_3^{5-}$	$Cu^+ + 3S_2O_3^{2-} \leftrightarrow Cu(S_2O_3)_3^{5-}$	(3)	13.71	[8]
$NaS_2O_3^-$	$Na+ + S_2O_3^{2-} \leftrightarrow NaS_2O_3^-$	(4)	0.59	[9]

Комплекс $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ доминирует в растворе при соотношении Cu : S_2O_3 1:20—1:70, при большем содержании тиосульфат-ионов (соотношение Cu : S_2O_3 1:150—1:200) в растворе преобладает комплекс $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$.

Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов меди (I) с разным соотношением Cu : S_2O_3 и одной скорости вращения приведены на рис. 2. Для определения кинетических параметров электрохимического восстано-

Таблица 2

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди (I), их коэффициенты диффузии D в растворах, содержащих 1 ммоль·л$^{-1}$ Cu^+, 10—200 ммоль·л$^{-1}$ $S_2O_3^{2-}$ и 0.5 моль·л$^{-1}$ Na^+

$Na_2S_2O_3$, моль·л$^{-1}$	$[S_2O_3^{2-}]$, ммоль·л$^{-1}$	$D\cdot10^6$, см^2·с$^{-1}$	$-\lg i_o$, А·см$^{-2}$	α	$-E$, В	$\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg[S_2O_3]}$	$-\frac{\partial E}{\partial \lg[S_2O_3]}$	k
0.01	2.88	3.8	3.54	0.17	0.318	–1.637	0.200	1.19
0.02	6.27	3.9	3.95	0.35	0.398	–0.650	0.183	1.36
0.03	9.74	4.9	4.05	0.40	0.432	–0.210	0.159	1.41
0.05	16.92	4.8	4.10	0.35	0.442	0.037	0.145	1.64
0.07	24.38	4.0	4.08	0.36	0.468	0.135	0.164	1.93
0.10	36.05	4.0	4.04	0.28	0.498	0.101	0.164	2.12
0.15	56.86	4.0	4.05	0.24	0.522	–0.008	0.164	2.11
0.20	79.37	3.8	4.05	0.28	0.556	–0.019	0.164	1.97

вления тиосульфатных комплексов меди(I) в каждом растворе получали поляризационные кривые при нескольких скоростях вращения в интервале 500—2500 об·мин$^{-1}$. Для разделения кинетической и диффузионной составляющей тока поляризационные кривые анализировали в координатах Коутецкого–Левича i^{-1}—$\omega^{-0.5}$ при разных потенциалах (рис. 3):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62\, nFD^{2/3}\, \nu^{-1/6}\, C\, \omega^{1/2}}. \qquad (5)$$

В этом уравнении D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость; ω — скорость вращения электрода [10]. Значения кинетических токов i_k, полученные при экстраполяции зависимостей i^{-1}—$\omega^{-0.5}$ на нулевое значение $\omega^{-0.5}$, представляли в тафелевских координатах $\lg i_k$—η для определения токов обмена и коэффициентов переноса α.

Величины кинетических параметров электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) приведены в табл. 2.

Коэффициенты диффузии D находили из величины наклона зависимостей i^{-1}—$\omega^{-0.5}$ (рис. 3) по уравнению (5). Приведенные в табл. 2 значения D являются эффективными и определяются содержанием и величиной коэффициента диффузии каждой комплексной формы. По-видимому, коэффициенты диффузии тиосульфатных комплексов меди(I) значительно различаются.

Для установления состава электрохимически активного комплекса по уравнению Герише-

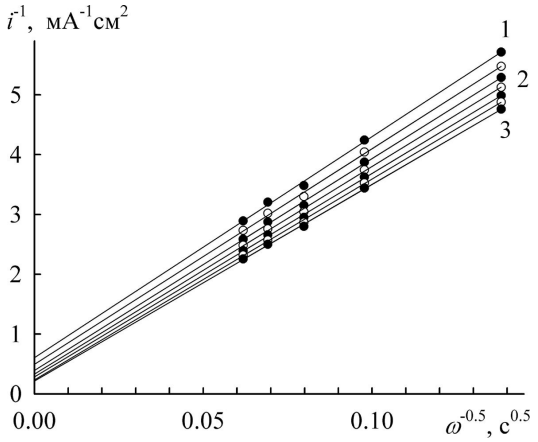


Рис. 3. Зависимости i^{-1}—$\omega^{-0.5}$, полученные в растворе с соотношением $Cu : S_2O_3$ 1:20 при потенциалах, В: *1* — –0.596; *2* — –0.622; *3* — –0.673.

ра [11, 12] рассчитывали значение среднего координационного числа разряжающегося иона $\bar{k}$ (равное числу лигандов в комплексе, непосредственно участвующем в электродной реакции) по уравнению:

$$k = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [S_2O_3^{2-}]} - (1-\alpha)\frac{zE}{2.303\, RT}\,\frac{\partial E}{\partial \lg[S_2O_3^{2-}]}. \qquad (6)$$

Зависимости логарифма тока обмена $\lg i_o$ и стационарного потенциала E от логарифма равновесной концентрации тиосульфата $\lg[S_2O_3^{2-}]$ нелинейные (рис. 4, кривые *3*, *4*). Для определения значений $\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg[S_2O_3]}$ и $\frac{\partial E}{\partial \lg[S_2O_3]}$ экспери-

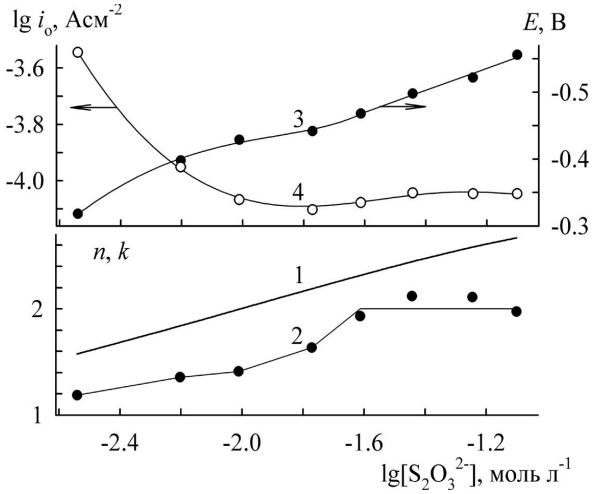


Рис. 4. Зависимости среднего координационного числа n (*1*), среднего координационного числа разряжающегося иона k (*2*), потенциала медного электрода E (*3*) и lgi_o (*4*) от логарифма равновесной концентрации тиосульфат-ионов lg $[S_2O_3^{2-}]$.

ментальные величины lg i_o и E аппроксимировали эмпирическими уравнениями с минимальным отклонением и дифференцировали их. На рис. 4 (кривые *1*, *2*) приведены зависимости $\overline{k}$ и $\overline{n}$ от логарифма равновесной концентрации тиосульфат-ионов ($\overline{n}$ — среднее координационное число комплексов меди, присутствующих в объеме раствора, $\overline{n} = \sum_{i=1}^{3} i\beta_i[S_2O_3]_i \,/\, \sum_{i=0}^{3} \beta_i [S_2O_3]^i$). Для растворов с соотношением Cu : S_2O_3 1:10—1:70 значения $\overline{k}$, аналогично $\overline{n}$, возрастают с увеличением концентрации ионов тиосульфата. В растворах с соотношением Cu : S_2O_3 1:100—1:200 значения $\overline{k}$ не изменяются с ростом $[S_2O_3^{2-}]$. Величина $\overline{k} \approx 2$ свидетельствует о том, что электрохимически активным комплексом в этих растворах является $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$.

Предельные токи восстановления комплексов меди анализировали в координатах $i_{пр}\omega^{-0.5}$—$i_{пр}$ (рис. 5). При протекании электрохимического процесса в диффузионном режиме величины $i_{пр}\omega^{-0.5}$ не изменяются с ростом $i_{пр}$ (зависимость $i_{пр}\omega^{-0.5}$—$i_{пр}$ параллельна оси тока). Линейное уменьшение $i_{пр}\omega^{-0.5}$ с ростом $i_{пр}$ является критерием предшествующей переносу электрона химической реакции [10, 13].

Восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) в растворах с соотношением Cu : S_2O_3 1:20—1:70, где в объеме преобладает комплекс $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ (рис. 1), протекает в диффузионном режиме (рис. 5, кривые *2*–*5*):

$$Cu(S_2O_3)_2^{3-} + e \longrightarrow Cu + 2S_2O_3^{2-}. \qquad (7)$$

Линейное уменьшение величин $i_{пр}\omega^{-0.5}$ с ростом $i_{пр}$ для растворов с соотношением Cu : S_2O_3 1:10 и 1:100—1:200 (рис. 5, кривые *1*, *6*–*8*) свидетельствует о протекании предшествующей химической реакции. В растворах с соотношением Cu : S_2O_3 1:100—1:200 в объеме доминирует $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$, а электрохимически активным комплексом является $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ — $\overline{k} = 2$ (рис. 4, кривая *2*). В этих растворах предшествующей химической реакцией является диссоциация комплекса $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$:

$$Cu(S_2O_3)_3^{5-} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Cu(S_2O_3)_2^{3-} + S_2O_3^{2-}, \qquad (8)$$

$$Cu(S_2O_3)_2^{3-} + e \longrightarrow Cu + 2S_2O_3^{2-}.$$

В растворе, содержащем 10 ммоль·л$^{-1}$ $S_2O_3^{2-}$ (Cu : S_2O_3 1:10), примерно в равных количествах присутствуют комплексы $CuS_2O_3^-$ и $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ (рис. 1). Значение среднего координационного числа разряжающегося иона $\overline{k} = 1.19$ (табл. 2) не позволяет однозначно определить состав электрохимически активного иона. Предшествующая химическая реакция может быть обусловлена или диссоциацией комплекса $CuS_2O_3^-$

$$CuS_2O_3^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Cu^+ + S_2O_3^{2-},$$

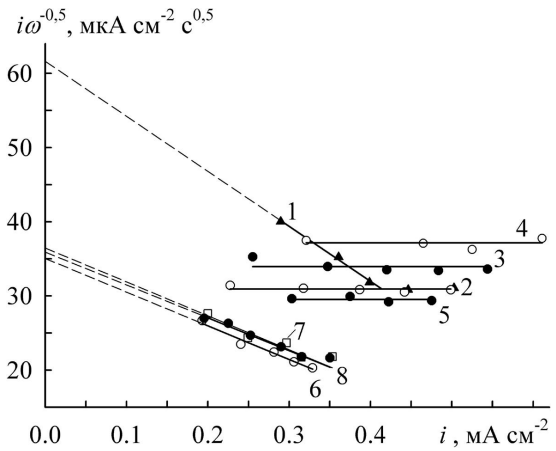


Рис. 5. Зависимости $i\omega^{-0.5}$—i.
Обозначение растворов, как на рис. 2.

$$Cu^{+} + e \longrightarrow Cu, \qquad (9)$$

или реакцией образования комплекса $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$

$$CuS_2O_3^{-} + S_2O_3^{2-} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Cu(S_2O_3)_2^{3-}; \qquad (10)$$

$$Cu(S_2O_3)_2^{3-} + e \longrightarrow Cu + 2S_2O_3^{2-}.$$

Для выбора маршрута электродного процесса рассчитывали значения констант скоростей образования k_1 и распада k_2 комплексов. Для реакции диссоциации (1), (9) зависимость $i_{пр}\omega^{-0.5}$ от $i_{пр}$ имеет вид [13]:

$$\frac{i_{пр}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(D/\nu)^{1/6} K_1 i_{пр}}{(k_1 + k_2 [S_2O_3])^{1/2}}, \qquad (11)$$

а для реакции присоединения (10), (7):

$$\frac{i_{пр}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(D/\nu)^{1/6} i_{пр}}{K_2 [S_2O_3] (k_1 [S_2O_3] + k_2)^{1/2}}. \qquad (12)$$

Здесь $i_g\omega^{-0.5}$ — значение зависимости $i_{пр}\omega^{-0.5}$ от $i_{пр}$ при $i_{пр} \to 0$. В расчетах использовали значения $K_1 = 5.01 \cdot 10^9$ ($10^{\lg\beta 1}$), $K_2 = 372$ ($10^{\lg\beta 2 - \lg\beta 1}$).

Величины констант скоростей k_1 и k_2, рассчитанные для реакций диссоциации $CuS_2O_3^{-}$, составили $2.49 \cdot 10^{10}$ и $4.34 \cdot 10^{22}$ $с^{-1}$, а для реакции присоединения (уравнения (10), (7)) — $1.50 \cdot 10^3$ и $1.17 \cdot 10^{-2}$ $с^{-1}$ соответственно. Рассчитанные значения констант k_1, k_2 реакций диссоциации $CuS_2O_3^{-}$ имеют очень большие значения, которые не могут быть экспериментально определены электрохимическими методами. Следовательно, предшествующая переносу электрона химическая реакция обусловлена образованием электрохимически активного комплекса $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ (уравнения (10), (7)).

В этом растворе достигаются постоянные величины $i_п\omega^{-0.5}$, которые не зависят от плотности предельного тока (рис. 5, кривая *1*). На основании этих значений и величины $i_g\omega^{-0.5}$ по уравнению [14]

$$K_2 = \frac{1}{(i_g\omega^{-0.5} / i_п\omega^{-0.5} - 1)\,[S_2O_3]} \qquad (13)$$

рассчитана константа устойчивости $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ $K_2 = 357$, $\lg K_2 = 2.55$. Эти значения близки к литературным данным — $K_2 = 372$, $\lg K_2 = 2.57$ [8]. Величины констант скоростей k_1 и k_2, рассчитанные по уравнению (11) для диссоциации $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ (уравнение (8)), составили 357 и $1.92 \cdot 10^5$ $с^{-1}$ соответственно.

Схема электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) имеет вид:

$$CuS_2O_3^{-} \overset{+S_2O_3^{2-}}{\rightleftharpoons} Cu(S_2O_3)_2^{3-} \underset{-S_2O_3^{2-}}{\overset{-S_2O_3^{2-}}{\rightleftharpoons}} Cu(S_2O_3)_2^{5-}.$$

$$Cu(S_2O_3)_2^{3-} \xrightarrow[-S_2O_3^{2-}]{+e} Cu$$

Электрохимически активной частицей является линейный комплекс $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$, который в зависимости от концентрации тиосульфат-ионов образуется по реакциям присоединения или диссоциации. Восстановление комплексов меди (I) в интервале соотношений $Cu : S_2O_3$ 1:20—1:70 происходит в диффузионном режиме.

РЕЗЮМЕ. Методом гідродинамічної вольтамперометрії вивчено електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів міді(I) з розчинів, що містять 1 ммоль·л$^{-1}$ біс(тіосульфато)купрату(I) натрію $Na_3[Cu(S_2O_3)_2]$, 0.01—0.2 моль·л$^{-1}$ тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3$ (співвідношення $Cu : S_2O_3$ 1:10—1:200) і різну кількість перхлорату натрію $NaClO_4$ ($C_{Na^+} = 0.5$ моль·л$^{-1}$), pH 9.6 ± 0.2. Встановлено, що електрохімічно активною часткою є лінійний комплекс $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$. Відновлення комплексів міді(I) в інтервалі співвідношень $Cu : S_2O_3$ 1:20—1:70, де в розчині домінує комплекс $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$, протікає в дифузійному режимі. У розчинах зі співвідношенням $Cu : S_2O_3$ 1:100—1:200 реакції переносу електрона передує дисоціація комплексу $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$. Електродний процес у розчині зі співвідношенням $Cu : S_2O_3$ 1:10 ускладнений попередньою хімічною реакцією приєднання аніона $S_2O_3^{2-}$ до комплексу $CuS_2O_3^{-}$.

SUMMARY. The electrochemical reduction of copper(I) thiosulfate complexes from solutions containing 1 mmol·L^{-1} sodium bis(thiosulfato)cuprate(I) $Na_3[Cu(S_2O_3)_2]$, 0.01—0.2 mol·L^{-1} sodium thiosulfate $Na_2S_2O_3$ (the ratio $Cu : S_2O_3$ was 1:10—1:200) and different amounts of sodium perchlorate $NaClO_4$ ($C_{Na^+} = 0.5$ mol·L^{-1}), pH 9.6 ± 0.2, has been studied by hydrodynamic voltammetry method. It has been found that electrochemically active species is a linear complex $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$. The reduction of copper(I) complexes in the range of ratios $Cu : S_2O_3 = 1:20$—1:70, where complex $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ predominates in the bulk solution, takes place in the diffusion mode. The electron transfer reaction is preceded by dissociation of the complex $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ in solutions with the ratio $Cu : S_2O_3 = 1:100$—1:200. Electrode process in the solution with the ratio $Cu : S_2O_3 = 1:10$ is complicated by

the preceding chemical reaction of addition of anion $S_2O_3^{2-}$ to $CuS_2O_3^-$ complex.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Senanayake G.* // Gold Bulletin. -2005. -**38**, № 4. -P. 170—179.
2. *Емельяненко Г.А., Симулин Г.Г.* // Укр. хим. журн. -1965. -**31**, № 5. -С. 478—480.
3. *Емельяненко Г.А., Портретный В.П., Симулин Г.Г.* // Там же. -1967. -**33**, № 9. -С. 969—972.
4. *Симулин Г.Г., Мальцев Н.А.* // Защита металлов. -1980. -**16**, № 4. -С. 492—496.
5. *Гаркуша Г.А.* // Журн. общ. химии. -1954. -**24**, № 7. -С. 1108—1113.
6. *Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al.* // Coord. Chem. Rev. -1999. -**184**. -P. 311—318.
7. *Black J., Spiccia L., McPhail D.C.* // Hydrometallurgy 2003: 5th Intern. symp. honoring prof. I.M. Ritchie, Vancouver, Canada; 24–27 Aug. 2003. -Warrendale; TMS, 2003. -**1**. -P. 183—194.
8. *Торопова В.Ф., Сиротина И.А., Лисова Т.И.* // Ученые записки Казанск. ун-та. -1955. -**115**, № 3. -С. 43—52.
9. *Gimblett F.G.R., Monk C.B.* // Trans. Farad. Soc. -1955. -**51**, № 6. -P. 793—802.
10. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
11. *Кравцов В.И.* Равновесия и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
12. *Gerischer H.* // Z. phys.Chem. -1953. -**202**. -S. 292—301.
13. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
14. *Стезерянский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—39.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 15.05.2012

УДК 541.135:543.42

В.С.Кублановский, О.Л.Берсирова

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЯДА ЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) *

Квантово-химическим методом исследован механизм разряда цианидных комплексов серебра(I). Показано, что электрохимически активным комплексом является дицианоаргентат-ион, разряд которого происходит по внутрисферному механизму и который взаимодействует с электродом не только электростатически, но и с образованием кластерных связей металл—металл.

ВВЕДЕНИЕ. Хотя исследованию кинетики осаждения серебра из дицианоаргентатных комплексов посвящен ряд работ [1–10], механизм процесса восстановления серебра из дицианоаргентатных комплексов все еще обсуждается в литературе. Нет определенности по вопросу о механизме стадии реакции перехода электрохимического процесса. Кроме того, имеющиеся в литературе данные касаются изучения электрохимического восстановления серебра(I) лишь из дицианоаргентатных электролитов, не содержащих буфера, который стабилизирует электрохимический процесс, сохраняя постоянным pH прикатодного слоя.

Как было показано нами ранее [8–10], процесс восстановления серебра из дицианоаргентатного комплекса протекает через стадию адсорбции его на поверхности электрода и разряда ЭАК-комплекса $[Ag(CN)_2]^-$. При высоких скоростях разряда или избытке $[CN]^-$ образуются электрохимически неактивные комплексы $[Ag(CN)_3]^{2-}$ в прикатодных слоях. В этом случае процесс разряда осложнен предшествующей гомогенной химической стадией с отщеплением цианид-иона и образованием электрохимически активного комплекса $[Ag(CN)_2]^-$.

Известно, что разряд электрохимически активного комплекса может протекать как по внешнесферному, так и по внутрисферному механизму (рис. 1). Под внешнесферным механизмом понимают случай, когда лиганды внутренней координационной сферы электрохимически активного комплекса, который принимает непосредственное участие в реакции перехода, отдалены от атомов электрода одним или более числом лигандов или молекул растворителя. При внутрисферном механизме один или более лигандов внутренней координационной сферы ЭАК образуют непосредственнные химические связи с атомами электрода, в частном случае возможно образование кластеров со связью металл–металл. Иными словами, можно сказать, что при внешнесферном механизме центры ЭАК располо-

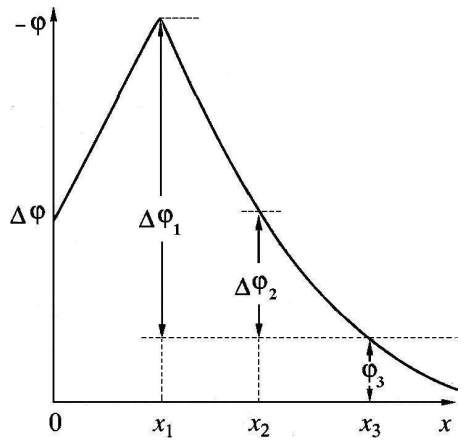


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя и тонкий механизм разряда электрохимически активных ионов: 0 — поверхность электрода; x_1 — внутренняя плоскость Гельмгольца для специфически адсорбированных лигандов (ионов); x_2 — внутренняя плоскость слоя Гельмгольца для разряда ЭАК по внутрисферному механизму; x_3 — внешняя плоскость слоя Гельмгольца – место разряда ЭАК по внешнесферному механизму.

* Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства”, договор № 11–12 от 3.05.2012.

© В.С.Кублановский, О.Л.Берсирова , 2012

жены во внешней плоскости слоя Гельмгольца, а при внутрисферном механизме ЭАК, которые принимают участие в электрохимической стадии, находятся в области внутренней части плоскости Гельмгольца, то есть между поверхностными атомами электрода и внешней плоскостью слоя Гельмгольца.

Квантово-химическое моделирование электронного строения комплексных соединений серебра(I) с цианид-ионом было выполнено ранее [11–13] и была показана линейность связей во всех цианидных комплексах серебра. Анализ волновых функций, полученных в результате квантово-химического расчета неэмпирическим методом Хартри–Фока–Рутана электронного строения координационных соединений $[Ag(CN)_n]^{1-n}$, где n = 1—3, показал, что низшей вакантной молекулярной орбиталью является σ-связь и, вероятно, наличие на ней электронов ослабляет связь между атомами в молекуле. Формирование такой связи происходит в основном за счет гибридизации $4d_z^2$—5s атомных орбиталей серебра. При этом определяющим условием является линейность связей в цианидах серебра.

Интересно было рассмотреть присоединение электрона к этим комплексам и оценить их поведение на кластере серебра, то есть на модельном серебряном электроде. Квантово-химические расчеты выполняли с использованием метода полного пренебрежения интеграла перекрывания неограниченной версии Хартри–Фока [11–22], при помощи программных пакетов Gaussian 98, HyperChem7. Начальными условиями расчетов было наличие ограниченного числа атомов в матрице металла (десяти) и электронов на π-орбиталях атома (от одного до трех).

Используя кластерную модель, можно получить нужную информацию об энергетических эффектах взаимодействия комплексов с электродной поверхностью. Важным преимуществом кластерного подхода является возможность применения хорошо разработанных полуэмпирических и неэмпирических методов квантовой химии.

Нами были рассмотрены следующие реакции присоединения электрона к комплексам серебра:

$$[Ag(CN)] + e^- \longrightarrow [Ag(CN)]^-; \quad (1)$$

$$[Ag(CN)_2]^- + e^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^{2-}; \quad (2)$$

$$[Ag(CN)_3]^{2-} + e^- \longrightarrow [Ag(CN)_3]^{3-}. \quad (3)$$

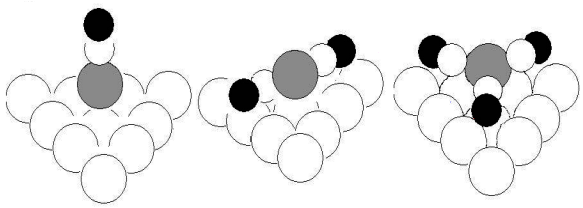
Анализ спиновой плотности неспаренного электрона и верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) комплексов $[Ag(CN)_n]^{1-n}$ для n = 1—3 показал, что основная доля этого электрона на 80—90 % преимущественно локализована на центральном атоме комплекса. Так, для комплексов:

$[AgCN]^-$ $\Psi_{ВЗМО} = 0.81\Psi_{Ag}(5s) + 0.55\Psi_{Ag}(5p) +$,

$[Ag(CN)_2]^{2-}$ $\Psi_{ВЗМО} = 0.99\Psi_{Ag}(5p_z) +$,

$[Ag(CN)_3]^{3-}$ $\Psi_{ВЗМО} = 0.98\Psi_{Ag}(5p_z) +$.

Это означает, что при разряде комплексов перенос электрона с электродной поверхности должен осуществляться с наибольшей эффективностью на центральный атом, а наиболее вероятная ориентация комплексных соединений серебра(I) на поверхности электрода в тонком механизме должна быть face-to-face (рис. 2), что позволяет ограничиться рассмотрением переноса электрона только наиболее благоприятных ориентаций комплексов относительно электродной поверхности. Эффективные заряды на серебре в соответствующих комплексах равны: +0.6, +0.2, +0.04.



а б в

Рис. 2. Наиболее вероятная ориентация комплексных соединений $[Ag(CN)_n]^{1-n}$ (для n = 1—3) на поверхности электрода в процессе электровосстановления.

Общую схему процесса электрохимического разряда цианидных комплексов серебра на поверхности серебряного электрода из электролита можно представить следующими уравнениями:

$$Ag_{10} + [Ag(CN)_n]^{1-n} = Ag_{10}[Ag(CN)_n]_s^{1-n} \text{ (ЭАК)}; \quad (4)$$

$$Ag_{10}[Ag(CN)_n]_s^{1-n} + e = Ag_s + nCN_s^-, \quad (5)$$

$$nCN_s^- \longrightarrow nCN_v^-, \quad (6)$$

где Ag_{10} — модель электрода в виде поверхностного кластера, состоящего из десяти атомов серебра, а $Ag_{10}[Ag(CN)_n]^{1-n}$ — образовавшийся адсорбированный электрохимически активный комплекс.

Освободившиеся свободные цианиды либо диффундируют в объем электролита (CN_v^-), либо смещают равновесие координационных форм ионов серебра, либо адсорбируются на поверхности электрода (CN_s^-).

Ясно, что образовавшийся ЭАК характеризуется вполне четким координационным числом. Теоретически квантово-химическими методами моделирование процесса разряда координационных соединений провести непросто ввиду сложности самого механизма разряда вдоль поляризационной кривой, однако качественные представления являются интересными. Для исследования был использован подход и метод, изложенный в работах казанской школы электрохимиков [14, 15] для разряда цианидных комплексов меди, в которых упор сделан на выяснении ЭАК и оценки энергии активации разряда координационных ионов.

Для простейшей адсорбционной системы $Ag_{10}[Ag(CN)]$ были проведены расчеты энергетической потенциальной кривой в зависимости от расстояния от электрода (энергии сближения с поверхностью электрода) при вертикальной ориентации комплекса [Ag(CN)] относительно поверхности электрода. Расчеты проводили на уровне Хартри–Фока с учетом полярного растворителя на компьютере с шагом 25 пм. Из анализа кривой (рис. 3) следует, что на расстоянии около 370 пм наблюдается энергетический минимум. Нейтральная частица [AgCN] проникает в приэлектродную область безбарьерно. Дальнейшее сближение частицы [AgCN] с поверхностью связано с преодолением барьера высотой порядка 10—12 кДж/моль, после чего система переходит во второй минимум, положение которого примерно соответствует межатомному расстоянию в кристаллической решетке серебра (289 пм). Это свидетельствует об установлении непосредственной химической связи Ag–Ag, что позволяет принять состояние второго минимума за конечное состояние электровосстановленного комплекса.

Поскольку все из представленных на рис. 2 комплексов контактируют с поверхностью посредством центрального атома серебра, то предположили, что положение первого энергетического минимума для них также отвечает расстоянию около 370 пм. Для этого расстояния были проведены уточненные расчеты образования адсорбционных электрохимически активных комплексов, а именно: $Ag_{10}[AgCN]$, $Ag_{10}[Ag(CN)_2]^-$ и $Ag_{10}[Ag(CN)_3]^{2-}$. Энергетические эффекты сближения комплексов $[Ag(CN)_n]^{1-n}$ с поверхностью серебряного электрода представлены в таблице. Из нее следует, что сближение комплекса $[Ag(CN)_3]^{2-}$ с электродной поверхностью энергетически невыгодно. Энергии сближения комплексов $[Ag(CN)_2]^-$ и [AgCN] с поверхностью имеют отрицательные значения. Процесс (2) характеризуется отрицательным значением ΔE, что указывает на возможную предшествующую хими-

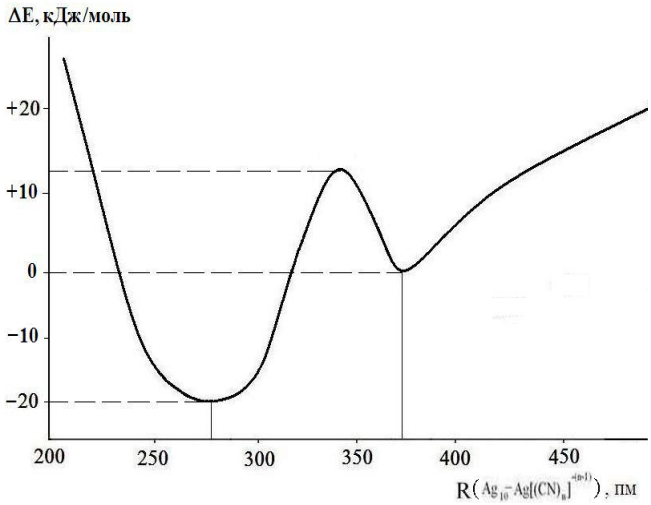


Рис. 3. Потенциальная кривая взаимодействия комплекса [Ag(CN)] с поверхностью серебряного электрода (за ноль принята энергия сближения [Ag(CN)] с поверхностью электрода на расстояние 370 пм).

Энергетические эффекты сближения комплексов $[Ag(CN)_n]^{1-n}$ с поверхностью серебряного электрода на расстояние $R_{(Ag–Ag)}$ = 370 пм

№ процесса	Реакция	ΔE, кДж/моль
1	$Ag_{10} + [Ag(CN)_3]^{2-} = Ag_{10}[Ag(CN)_3]^{2-}_s$	+19
2	$Ag_{10} + [Ag(CN)_3]^{2-} = Ag_{10}[Ag(CN)_2]^-_s + CN^-$	–17
3	$Ag_{10} + [Ag(CN)_3]^{2-} = Ag_{10}[AgCN]_s + 2CN^-$	+150
4	$Ag_{10} + [Ag(CN)_2]^- = Ag_{10}[Ag(CN)_2]^-_s$	–13
5	$Ag_{10} + [Ag(CN)_2]^- = Ag_{10}[AgCN]_s + CN^-$	+160
6	$Ag_{10} + [AgCN] = Ag_{10}[AgCN]_s$	–20

ческую реакцию перехода $[Ag(CN)_3]^{2-}$ в комплекс $[Ag(CN)_2]^-$. Дальнейшее понижение координационного числа до образования [AgCN] становится энергетически невыгодным.

Согласно экспериментальным данным по исследованию равновесий в объеме электролита и на поверхности электрода [23–26] в системе Ag(I)—цианид-ион—вода концентрация комплексов [AgCN] исчезающе мала по сравнению с концентрациями других комплексов, поэтому она не может обеспечить наблюдаемые экспериментально плотности токов.

Полученные данные свидетельствуют, что в непосредственной близости к электродной поверхности наблюдается тенденция преимущественного накопления дицианида серебра, на основе чего можно сделать заключение о том, что электрохимически активным комплексом является $[Ag(CN)_2]^-$. Такой вывод находится в согласии с экспериментальными данными [10, 23–25].

Попытка оценить энергию активации разряда комплексов в предположении, что перенос осуществляется по внешнесферному механизму, аналогично проделанному в работе [27] для электровосстановления цианидных комплексов меди(I), не привела к успеху, поскольку величины энергии активации получались завышенными. На основании этого можно сделать вывод, что разряд комплексов серебра по внешнесферному механизму маловероятен, а более вероятен перенос по внутрисферному механизму, что подтверждается нашими предыдущими исследованиями по влиянию материала электрода на кинетические параметры электрохимической стадии разряда координационных ионов [10].

Таким образом, можно считать доказанным, что электрохимически активным ионом является химически адсорбированный на поверхности электрода дицианоаргентат-ион, который разряжается по внутрисферному механизму:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-_{ads} \quad (ЭАК); \quad (7)$$

$$[Ag(CN)_2]^-_{ads} + e \longrightarrow [Ag(CN)_2]^0_{ads}; \quad (8)$$

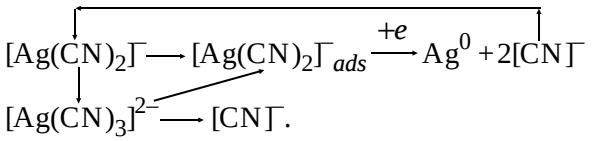
$$[Ag(CN)_2]^0_{ads} \rightleftharpoons Ag^0 + 2[CN^-_{ads}; \quad (9)$$

$$[CN^-_{ads} + [Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_3]^{2-}. \quad (10)$$

При высоких плотностях токов или в присутствии избытка цианид-ионов в прикатодном слое образуются электрохимически неактивные комплексы $[Ag(CN)_3]^{2-}$. В этом случае разряд осложнен предшествующей гомогенной химической стадией с образованием ЭАК $[Ag(CN)_2]^-$:

$$[Ag(CN)_3]^{2-} \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-_{ads} + [CN]^-. \quad (11)$$

Общую схему процесса можно представить в виде графа:



РЕЗЮМЕ. Квантово-хімічним методом досліджено механізм розряду ціанідних комплексів срібла (I). Показано, що електрохімічно активним комплексом є диціаноаргентат-іон, розряд якого проходить за внутрішньосферним механізмом і який взаємодіє з електродом не тільки електростатично, але й з утворенням кластерних зв'язків метал—метал.

SUMMARY. A mechanism of discharge of silver (I) cyanide complexes by quantum-chemical method has been established. The inner-sphere mechanism of discharge has been proved on the basis of quantum-chemical calculations. It is shown that the electrochemically active complex (EAC) interact with the electrode not only electrostatically but also with the formation of clusters of metal—metal.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dauyotis V., Baltrunas G., Raudonis R.* // Electrochim. Acta. -1983. -**28**, № 10. -P. 1319—1323.
2. *Bek R.Yu., Rogozhnikov N.A.* // J. Elecrtoanal. Chem. -1998. -**447**. -P. 109—115.
3. *Семерюк В.И.* // Журн. прикл. химии. -1955. -**28**. -С. 1240—1246.
4. *Груев И.Ю., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г.* Гальваническое золочение, серебрение и палладирование в производстве радиоэлектронной аппаратуры. -М.: Радио и связь, 1981.
5. *Ямпольский А.М.* // Нецианистые электролиты серебрения. -1953. -№ 65. -С. 523.
6. *Вячеславов П.М.,Грилихес С.Я., Буркат Г.К., Круглова Е.Г.* Гальванотехника благородных и редких металлов -Л.: Машиностроение, 1970.
7. *Кублановский В.С., Городыский А.В., Белинский В.Н., Глущак Т.С.* Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. -Киев: Наук. думка, 1978.
8. *Кубл*

УДК 533.72:541.13

Н.В.Хованець, М.М.Ткачук, В.В.Нечипорук

МНОЖИННІСТЬ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ ТА ОСЦИЛЯЦІЙ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ З ОДНИМ ЕЛЕКТРОАКТИВНИМ КОМПОНЕНТОМ НА ОКИСНО-ВІДНОВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Побудовано математичну модель, що описує процеси в простій редокс-системі з одним електроактивним компонентом з урахуванням електроадсорбції і будови ПЕШ у вигляді щільної та дифузної частини. З допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показано, що електроадсорбція та вплив властивостей ПЕШ на кінетику електродних реакцій в дифузійно-кінетичному режимі зумовлює монотонну та коливну нестійкості в електрохімічних системах з окисненням катіонів чи відновленням аніонів.

ВСТУП. Систематичні експериментальні та теоретичні дослідження поведінки фізико-хімічних систем, далеких від рівноваги, показали, що при певній кінетиці навіть у випадку накладання на систему постійних у часі зовнішніх сил при їх критичних значеннях виникають нестійкості стаціонарних станів, які ведуть до спонтанної часової або просторової впорядкованості — так званим дисипативним структурам.

Найбільш широким класом фізико-хімічних систем, в яких спостерігались часові дисипативні структури у вигляді множинності та автоколивань, є системи з електрокаталітичними поверхневими реакціями. Практично всі органічні молекули, що досліджувались з метою їх використання в якості анолітів для паливних елементів, проявляли здатність до осциляторної поведінки [1–6].

Електроліти більшості осцилюючих систем мали кисле середовище, проте коливна поведін-

© Н.В.Хованець, М.М.Ткачук, В.В.Нечипорук , 2012

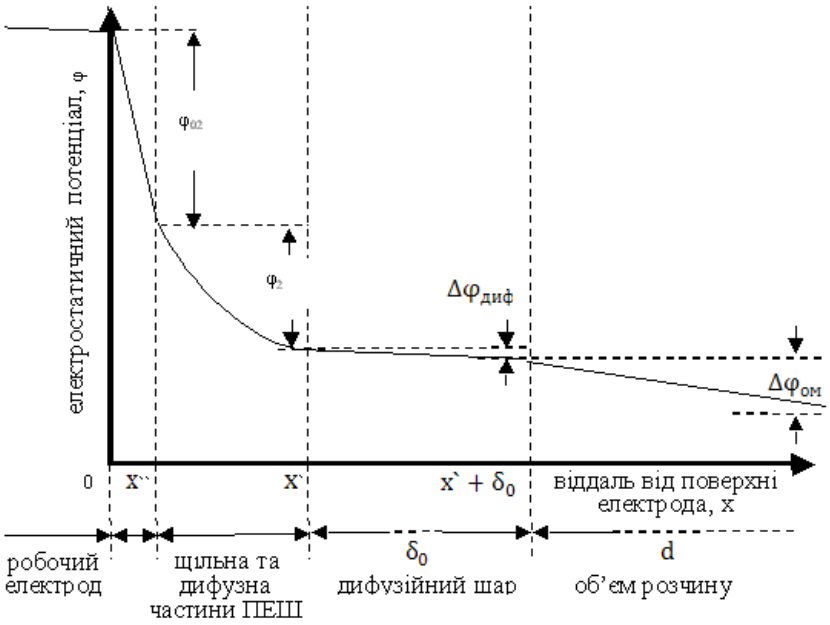


Схема приелектродного простору робочого електрода та розподіл потенціалу φ у ньому.

ка спостерігалася і в нейтральному та лужному середовищах. Було знайдено залежність періоду коливань та області осциляцій від температури, ступеня шершавості електродної поверхні, ги- стини струму та pH розчину [7, 8].

У той же час виникнення нестійкості може бути зумовлене такими фізико-хімічними процесами, як електроадсорбція та зміна структури подвійного електричного шару, що відіграють визначальну роль у поведінці систем з електровідновленням аніонів та електрокисненням катіонів. Автоколивальні явища, що виникають при електровідновленні таких аніонів, як $S_2O_8^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, досліджувалися в ряді робіт [9–16]. Теоретичному вивченню цього питання присвячена дана робота.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ СИСТЕМИ. Розглянемо електрохімічну систему, на робочому електроді якої здійснюється електрохімічне окиснення (або відновлення) речовини A^{z_1} згідно із схемою:

$$\nu_1 A^{z_1} = \nu_2 A^{z_2} + ze^-, \qquad (1)$$

тобто вивчаються системи з одним електроактивним компонентом. Розглядається одномірна (два паралельних плоских електроди) ізотермічна система, електроліт якої постійно перемішується.

Зважаючи на вимушену конвекцію, при математичному описанні системи електроліт доці- льно розбити на об'єм розчину, нерухомий ди- фузійний шар постійної товщини δ_0 (вважатимемо його однаковим для всіх частинок) та подві- йний електричний шар (ПЕШ) (який поділяє- ться на дифузну та щільну частини) (рисунок).

В об'ємі розчину концентрації всіх компо- нентів постійні ($c_k^0 = \text{const}$, $k = 1, ..., n$). Омічний стрибок потенціалу в цій частині електроліту роз- раховується за законом Ома, що випливає з наступних міркувань. Струм в електроліті виникає внаслідок потоків заряджених частинок:

$$\sum_{k=1}^{n} z_k \varphi_k = 0. \qquad (5)$$

$$j = F\sum_{k=1}^{n} z_k J_k,$$

де j — густина струму; F — стала Фарадея; z_k, J_k — зарядове число та потік k-го компонента відповідно.

Враховуючи відсутність концентраційних градієнтів та те, що конвекція електронейтральної рідини не приводить до переміщення заряду, отримуємо закон Ома у диференціальному вигляді:

$$j = -\frac{F^2}{RT}\sum_{k=1}^{n} z_k^2 D_k c_k^0 \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

де R — універсальна газова стала; T — абсолютна температура; D_k — коефіцієнт дифузії k-го компоненту; $\partial\varphi/\partial x$ — градієнт потенціалу.

Проінтегрувавши дане рівняння, одержимо інтегральний вираз закону Ома:

$$J = \frac{\Delta\varphi_{ом}}{d}\kappa_{ом}, \qquad (2)$$

де $\Delta\varphi_{ом}$ — омічний стрибок потенціалу в об'ємі розчину; d — товщина об'єму розчину; $\kappa_{ом} = \frac{F^2}{RT}\sum_{k=1}^{n} z_k^2 D_k c_k^0$ — питомий опір електроліту.

Зміна концентрації k-го компонента c_k з часом описується наступними рівняннями ма-

теріального балансу:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\frac{\partial J_k}{\partial x}, \quad k = 1,...,n, \qquad (3)$$

де J_k — потік k-го компонента в дифузійному шарі. Потік кожного з компонентів електроліту в дифузійному шарі складається з дифузійної та міграційної складових:

$$J_k = -D_k\frac{\partial c_k}{\partial x} - D_k\frac{z_k E}{RT}c_k\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad k = 1,...,n. \qquad (4)$$

Граничні значення потоків еле- ктроактивних компонентів: $J_1|_{x=x'} = -\nu_1 w$, де w — швидкість електро- хімічного процесу (1); ν_1 — стехіометричний коефіцієнт електроак- тивного компоненту в реакції (1). Граничні значення потоків нееле- ктроактивних компонентів: $J_k|_{x=x'} = 0$, $k = 2,...,n$ (площина $x = x'$ від- повідає границі дифузійний/дифу- зний шар).

Крім того, в дифузійному ша- рі виконується умова електронейт- ральності:

У дифузійній частині ПЕШ суттєвими стають процеси даль- нодіючої взаємодії іонів з електростатичним по- лем зарядженої поверхні електрода, так що умова електронейтральності порушується, а концентра- ція частинок підлягає розподілу Больцмана:

$$c_k'' = c_k'\exp\left(-\frac{z_k F}{RT}\varphi_2\right), \quad k = 1,...,n, \qquad (6)$$

де c_k'' — концентрація k-ї частинки в гельмгольцівському шарі; c_k' — концентрація k-ї частинки на межі дифузійний/дифузний шар (рівняння описує розподіл речовин у дифузійному шарі внаслідок електростатичної взаємодії з зарядженою поверхнею електрода, тобто електростатичну адсорбцію).

Стрибок потенціалу φ_2 (рисунок) у дифузній частині ПЕШ визначається електричним полем, створеним поверхнею електрода з густиною заряду σ, концентрацією c_k' та зарядовим числом z_k усіх іонів дифузного шару:

$$\sigma^2 = \left\{2RT\varepsilon\varepsilon_0\sum_{k=1}^{n} c_k'\left(\exp\left(-\frac{z_k F}{RT}\varphi_2\right) - 1\right)\right\} =$$

$$= \left\{2RT\varepsilon\varepsilon_0\sum_{k=1}^{n}(c_k'' - c_k')\right\}, \qquad (7)$$

де ε — діелектрична проникність води; ε_0 — універсальна електрична стала.

У щільній частині ПЕШ стрибок потенціалу φ_{02} змінюється прямо пропорційно густині заряду електрода:

$$\sigma = K_{02}\varphi_{02}, \qquad (8)$$

де K_{02} — диференціальна ємність одиниці площі поверхні щільного шару.

Рівняння (6)—(8) дають змогу обчислити величину псі-прим-потенціалу ψ (який прирівнюється до потенціалу зовнішнього шару Гельмгольца $\psi = \varphi_2$) згідно з моделлю ГЧШГ (Гуї–Чепмена–Штерна–Грехема [17]) і врахувати вплив будови ПЕШ на електрохімічну кінетику.

Процеси на поверхні електрода описуються рівнянням балансу заряду:

$$\frac{d\sigma}{dt} = j - j_F \qquad (9)$$

та кінетичним рівнянням електрохімічного процесу (1) (швидкістю зворотної стадії нехтуємо):

$$w = k_1 c_1''\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT}\varphi_{02}\right), \qquad (10)$$

де j та j_F — густини повного та фарадеївського струму; k_1 — константа швидкості анодного/катодного процесу (1); α — коефіцієнт переносу; z — кількість електронів, що приймає участь у процесі (1) взята зі знаком "+" для анодного і "–" — для катодного процесів.

При гальваностатичному режимі проведення процесу вказані вище рівняння потрібно доповнити наступною умовою: $j = j_0 = \text{const}$ ($j_0 > 0$, якщо електрод слугує анодом, та $j_0 < 0$, якщо катодом). В умовах постійної різниці потенціалів слід використати вираз:

$$j = \frac{1}{SR_{\text{ом}}}(V - \varphi_2 - \varphi_{02}),$$

де $R_{\text{ом}}$ — омічний опір електроліту і матеріалу електрода, Ом; S — площа робочого електрода, м^2; $V = U - E_{\sigma=0} - E_{\partial.e}$ — постійна величина; U — ЕРС між робочим і допоміжним електродами, який підтримується постійним; $E_{\sigma=0}$ — потенціал нульового заряду робочого електрода; $E_{\partial.e}$ — потенціал допоміжного електрода, який вважається постійним.

СТАЦІОНАРНІ РОЗВ'ЯЗКИ СИСТЕМИ ТА УМО-

ВИ МНОЖИННОСТІ СТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ.

У стаціонарному стані

$$\frac{d\sigma_s}{dt} = 0, \quad \frac{\partial c_{k,s}(x)}{\partial t} = 0, \quad k = 1,...,n.$$

Стаціонарні значення концентрацій $c'_{k,s}$ та стрибка потенціалу $\Delta\varphi_{\text{диф},s}$ у дифузійному шарі визначаються з рівнянь (3), (4), граничних умов для потоків компонентів та умови електронейтральності (5):

$$\sum_{k=1}^{n} c'_{k,s} = \sum_{k=1}^{n} c_{k,s}^0 - \frac{\nu_1\delta_0}{D_1} w_s; \qquad (11)$$

$$c'_{k,s} = c_k^{\,0}\exp\left(-\frac{z_k F}{RT}\Delta\varphi_{\text{диф},s}\right), \quad k = 2,...,n, \qquad (12)$$

де δ_0 — товщина дифузійного шару.

Для знаходження стаціонарних значень величин, що характеризують дифузний і гельмгольцівський шари (c_{ks}'', $k=1,...n$, $\varphi_{2,s}$, $\varphi_{02,s}$), потрібно використати рівняння (6)–(8).

Стаціонарне значення густини струму задовольняє рівнянню:

$$j_s = j_{F,s} = zFw_s. \qquad (13)$$

Зазначимо, що величини, які описують досліджувану систему, взаємопов'язані, тому для їх визначення необхідно розв'язати систему алгебраїчних рівнянь (5)–(13) для визначення $2n+5$ шуканих величин $c_{k,s}'$, $c_{k,s}''$, $\Delta\varphi_{\text{диф},s}$, $\varphi_{2,s}$, $\varphi_{02,s}$, j_s, σ_s, $k=1...n$:

$$\begin{cases} F_1 \equiv \sum_{k=1}^{n} c'_{k,s} - \sum_{k=1}^{n} c_{k,s}^0 + \frac{\nu_1\delta_0}{D_1} w_s = 0; \\ F_m \equiv c'_{m,s} - c_m^0\exp\left(-\frac{z_m F}{RT}\Delta\varphi_{\text{диф},s}\right) = 0, \ m=2,...,n; \\ F_{n+1} \equiv \sum_{k=1}^{4} z_k c'_{k,s} = 0; \\ F_{m+n+1} \equiv c''_{m,s} - c'_{m,s}\exp\left(-\frac{z_m F}{RT}\varphi_{2,s}\right) = 0, \\ \qquad m = 1,...,n; \end{cases} \qquad (14)$$

$$\begin{cases} F_{2n+2} \equiv \sigma_s^{\,2} - \left\{2RT\varepsilon\varepsilon_0\sum_{k=1}^{4}(c''_{k,s} - c'_{k,s})\right\} = 0; \\ F_{2n+3} \equiv \sigma_s - K_{02}\varphi_{02,s} = 0; \\ F_{2n+4} \equiv j_s - zFw_s = 0; \\ F_{2n+5} \equiv j_s - j_0 = 0 \ \text{ або } \ j - \frac{1}{SR_{\text{ом}}}(V - \varphi_2 - \varphi_{02}) = 0. \end{cases} \qquad (16)$$

Система рівнянь (14) визначає стаціонарні значення величин, що характеризують систему. Вона може мати один або кілька розв'язків, залежить від початкових умов та значень контро- льованих параметрів. Змінюючи один із контро- льованих параметрів системи (наприклад, $c_k^{\,0}$, T, j^0 або φ_0), можна досягнути певного його кри- тичного значення — точки статичної біфурка- ції (біфуркації сідло—вузол). У цій точці стійкий стаціонарний стан типу вузол переходить у ста- ціонарний стан типу сідло. Оскільки режим ти- пу сідла нестійкий, то навіть незначні збурення (які завжди виникають у будь-якій фізичній сис- темі) спричиняють вихід системи із стаціонарного стану в заданому напрямку. При відомих до- пущеннях відносно розв'язку динамічної систе- ми (наприклад, його кінечності) завжди існу- ють два нових стійких стаціонарних стани, що створює для системи можливість вибору. При цьо- му стан, в який потрапить система, однозначно визначається початковими умовами. Перейшо- вши в один із стійких станів, система перебуває в ньому нескінченно довго. Проте, якщо з допо- могою зовнішнього збурення, перевести систему в "сферу притягання" альтернативного стій- кого стану, вона перейде в нього і залишиться там.

Існування в системі біфуркації сідло—вузол проявляється тим, що в певній області параметрів системи на вольт-амперній кривій, знятій при зростанні потенціалу електрода, а потім при його спаданні, спостерігається петля гістерезису.

Необхідною умовою статичної біфуркації (виникнення множинності стаціонарних станів) є рівність нулю Якобіана системи (14):

$$\det A = 0, \qquad A = \left|\begin{matrix} \frac{\partial F_1}{\partial c_1'} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial\sigma} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial F_{13}}{\partial c_1'} & \cdots & \frac{\partial F_{13}}{\partial\sigma} \end{matrix}\right|_s, \qquad (15)$$

де частинні похідні шукаються по всіх змінних стану системи.

Система рівнянь (14), що визначає стаціонарний стан системи, спрощується до наступної:

$$F_1(\Delta\varphi_{\text{диф},s}) \equiv \sum_{k=2}^{n}(z_k - z_1)\,c'_{k,s}\,(\Delta\varphi_{\text{диф},s}) + z_1\sum_{k=1}^{n} c_k^0 - z_1\frac{\nu_1\delta_0}{D_1}\frac{i_0}{zF} = 0;$$

$$F_2(\Delta\varphi_{\text{диф},s},\varphi_{2,s},\varphi_{02,s}) \equiv (K_{02}\varphi_{02,s})^2 - \left\{ -\left\{ 2RT\varepsilon\varepsilon_0 \sum_{k=1}^{n} c'_{k,s}(\Delta\varphi_{\text{диф},s})\left(e^{-\frac{z_k F}{RT}\varphi_{2,s}} - 1 \right) \right\} = 0 ;$$

$$F_3(\Delta\varphi_{\text{диф},s},\varphi_{2,s},\varphi_{02,s}) \equiv$$

$$\equiv i_s - zFw_s(\Delta\varphi_{\text{диф},s},\varphi_{2,s},\varphi_{02,s}) = 0 .$$

Тут концентрації визначаються за формулами:

$$c'_{1,s}(\Delta\varphi_{\text{диф},s}) = -\frac{1}{z_1}\sum_{k=2}^{n} z_k c_k^0 \exp\left(-\frac{z_k F}{RT}(\Delta\varphi_{\text{диф},s}\right),$$

$$c'_{k,s}(\Delta\varphi_{\text{диф},s}) = c_k{}^0 \exp\left(-\frac{z_k F}{RT}(\Delta\varphi_{\text{диф},s}\right), \quad k = 2,...n ,$$

$$w_s(\Delta\varphi_{\text{диф},s},\varphi_{2,s},\varphi_{02,s}) = kc'_{1,s}(\Delta\varphi_{\text{диф},s})\cdot$$

$$\cdot\exp\left(-\frac{z_1 F}{RT}\varphi_{2,s}\right)\exp\left(-\frac{\alpha\, zF}{RT}\varphi_{02,s}\right).$$

Усі стаціонарні значення змінних системи однозначно визначаються як функції трьох величин: $\Delta\varphi_{\text{диф},s}$, $\varphi_{2,s}$, $\varphi_{02,s}$. Вони ж, у свою чергу, є коренями системи рівнянь (16). Таким чином, розв'язавши задачу про множинність розв'язків системи (16), ми зможемо зробити висновок про множинність стаціонарних станів (монотонну нестійкість) усієї досліджуваної системи. Для цієї мети обчислимо детермінант системи (16):

$$\Delta = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial F_1}{\partial\Delta\varphi_{\text{диф},s}} & \dfrac{\partial F_1}{\partial\varphi_{2,s}} & \dfrac{\partial F_1}{\partial\varphi_{02,s}} \\ \dfrac{\partial F_2}{\partial\Delta\varphi_{\text{диф},s}} & \dfrac{\partial F_2}{\partial\varphi_{2,s}} & \dfrac{\partial F_2}{\partial\varphi_{02,s}} \\ \dfrac{\partial F_3}{\partial\Delta\varphi_{\text{диф},s}} & \dfrac{\partial F_3}{\partial\varphi_{2,s}} & \dfrac{\partial F_3}{\partial\varphi_{02,s}} \end{vmatrix} =$$

$$= -2\frac{zF^2}{R^2T^2} w_s K_{02}\sigma_s \sum_{k=1}^{n} z_k^2 c'_{k,s}\left\{ \frac{\varepsilon\,\varepsilon_0}{K_{02}}\left[-\frac{\rho}{\sigma_s} \right]\alpha z - z_1 \right\},$$

де $\rho = F\sum_{k=1}^{n} z_k c'_{k,s}\exp\left(-\frac{z_k F}{RT}\varphi_{2,s}\right)$—густина заряду на границі дифузний шар—шар Гельмгольца. Густина заряду в дифузному шарі при відсутності специфічної адсорбції завжди має протилежний знак до густини заряду поверхні електрода, тому $-\rho/\sigma_s > 0$.

Таким чином, необхідна умова монотонної нестійкості системи $\Delta = 0$ виконується у двох випадках: по-перше, при $z > 0$, $z_1 > 0$, тобто в електрохімічних системах з окисненням катіонів; по-друге, при $z < 0$, $z_1 < 0$, що реалізується в електрохімічних системах з відновленням аніонів.

БІФУРКАЦІЯ ХОПФА ТА АВТОКОЛИВНІ РЕЖИМИ. Для аналізу можливості виникнення осциляцій у режимі постійної різниці потенціалів зведемо математичну модель до системи звичайних диференціальних рівнянь. Маємо:

$$\Omega_1 \equiv \frac{dc_1}{dt} = \frac{2}{\delta}\left(-w + \frac{D_1}{\delta}(c_{1,0} - c_1) \right);$$

$$\Omega_2 \equiv \frac{d\sigma}{dt} = j - zFw , \qquad (17)$$

де w — швидкість електрохімічного процесу;

$$j = \frac{1}{SR_{\text{ом}}}(V - \varphi_2 - \varphi_{02}),$$

$$w = k_1 c_1 \exp\left(-\frac{z_1 F}{RT}\varphi_2\right)\cdot\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT}\frac{\sigma}{K_{02}}\right). \qquad (18)$$

Таким чином, процес описується біваріантною математичною моделлю. Щоб проаналізувати можливість виникнення осциляцій у системі через біфуркацію Хопфа, обчислимо детермінант системи в стаціонарному стані:

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \text{ де } a_{11} \equiv \frac{\partial\Omega_1}{\partial c_1} = -\frac{2D_1}{\delta^2} - \frac{2}{\delta}\frac{\partial w}{\partial c_1};$$

$$a_{12} \equiv \frac{\partial\Omega_1}{\partial\sigma} = -\frac{2}{\delta}\frac{\partial w}{\partial\sigma}; \quad a_{21} \equiv \frac{\partial\Omega_2}{\partial c_1} = -zF\frac{\partial w}{\partial c_1};$$

$$a_{22} \equiv \frac{\partial\Omega_2}{\partial\sigma} = \frac{\partial j}{\partial\sigma} - zF\frac{\partial w}{\partial\sigma}.$$

Продиференціювавши рівняння (7), маємо:

$$2\sigma d\sigma = 2RT\varepsilon\varepsilon_0\left(\exp\left(-\frac{z_1 F}{RT}\varphi_2\right) - 1\right)dc_1 -$$

$$- 2\varepsilon\varepsilon_0 F\sum_{k=1}^{n} z_k c_k \exp\left(-\frac{z_k F}{RT}\varphi_2\right)d\varphi_2 .$$

Звідки $\dfrac{\partial\varphi_2}{\partial c_1} = \dfrac{RT\left(\exp\left(-\frac{z_1 F}{RT}\varphi_2\right) - 1\right)}{\rho}$,

$$\frac{\partial\varphi_2}{\partial\sigma} = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}\left(-\frac{\sigma}{\rho}\right), \quad \frac{\partial w}{\partial\sigma} = \frac{F}{RT}w\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}\left(-\frac{\sigma}{\rho}\right)\cdot$$

$$\cdot\left\{ \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{K_{02}}\left[-\frac{\rho}{\sigma} \right]\alpha z - z_1 \right\};$$

$$\frac{\partial w}{\partial c_1} = \frac{w}{c_1}\left\{ 1 - \frac{z_1 F c_1\left(\exp\left(-\frac{z_1 F}{RT}\varphi_2\right) - 1\right)}{\rho} \right\} > 0 .$$

$$\frac{\partial j}{\partial \sigma} = -\frac{1}{R_{ом} S}\left(\frac{1}{K_{02}} + \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0\left(-\frac{\sigma}{\rho}\right)}\right).$$

Умову виникнення біфуркації Хопфа можна сформулювати у вигляді: $\mathrm{Tr}A|_s = a_{11}+a_{22} = 0$, $\mathrm{Det}A|_s > 0$. При цьому $a_{11} < 0$. Тому осциляційна поведінка виникає лише тоді, коли знак другого діагонального елемента a_{22} стає позитивним, тобто у двох випадках: $z_1 > 0$, $\alpha z > 0$ — у системах з електроокисненням катіонів; $z_1 < 0$, $\alpha z < 0$ — відповідає системам з електровідновленням аніонів.

ВИСНОВКИ. Побудовано математичну модель простих редокс-систем, що враховує процеси електроадсорбції в щільній і дифузній частинах ПЕШ. Вперше показано, що поведінка таких систем у вигляді множинності стаціонарних станів та осциляцій, окрім режиму проведення процесу, визначається наступними факторами: зарядом електроадсорбованих електроактивних частинок та поверхні електрода (нестійкість виникає при електроадсорбції катіонів на аноді або електроадсорбції аніонів на катоді); впливом будови ПЕШ на кінетику електродних процесів.

Таким чином, поведінка системи у вигляді множинності стаціонарних станів та осциляцій, що зумовлена впливом ПЕШ на електрохімічну кінетику, притаманна лише системам з електроокисненням катіонів або електровідновленням аніонів. При цьому осциляції виникають тільки в режимі постійної різниці потенціалів, а монотонна нестійкість і гістерезіс — як у гальваностатичному режимі, так і в режимі постійної різниці потенціалів. При зникненні дифузної частини ПЕШ у системі реалізуються стійкі стаціонарні стани.

РЕЗЮМЕ. Построена математическая модель, описывающая процессы в простой редокс-системе с одним электроактивным компонентом с учетом электроадсорбции и строения ДЭС в виде плотной и диффузной частей. С помощью линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа показано, что электроадсорбция и влияние свойств ДЭС на кинетику электродных реакций обусловливают монотонную и колебательную неустойчивости в электро- химических системах с окислением катионов или вос- становлением анионов.

SUMMARY. The mathematical model for the processes in the simple redox system with one electroactive component with consideration of the electroadsorption and the DEL structure of diffuse and diffusion layers is built. By using the linear stability theory and bifurcation analysis it's shown, that the electroadsorption and the effect of the DEL properties on the electrode reaction kinetics causes the monotonic and oscillatory instability in the electrochemical systems with cation oxidation or anion reduction.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Fetner N., Hudson J.L.* // J.Phys. Chem. -1990. -**94**. -P. 6506—6509.
2. *Hachcar M., Beden B., Lamy C.* // J. Electroanal. Chem. -1990. -**281**. -P. 81—98.
3. *Koper M.T.M., Meulenkamp E.A., Vanmaekelbergh D.* // J. Phys. Chem. -1993. -**97**. -P. 7337—7341.
4. *Нечипорук В.В., Ткачук М.М., Берладин И.В.* // Электрохимия. -2006. -**42**, № 1. -С. 52—60.
5. *Юзькова В.Д., Ткачук М.М., Нечипорук В.В.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2009. -№ 2. -С. 155—158.
6. *Юзькова В.Д., Ткачук М.М., Хованець Н.В.* // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -2008. -Вип. 401. -С. 211—213.
7. *Cooper J.F., Muller R.H., Thomas C.W.* // J. Electrochem. Soc. -1980. -**127**, № 8. -P. 1733—1744.
8. *Gabrielli C., Keddam M., Rakotomavo C., Takenouti C.* // Ibid. -1980. -**127**. -P. 2648—2656.
9. *Гохштейн А.Я., Фрумкин А.Н.* // Докл. АН СССР. -1962. -**144**, № 4. -С. 821.
10. *Фрумкин А.Н., Петрий О.А., Николаева-Федорович Н.В.* // Там же. -1961. -**136**. -С. 1158.
11. *Гохштейн А.Я., Фрумкин А.Н.* // Там же. -1960. -**132**, № 2. -С. 388.
12. *Гохштейн А.Я.* // Там же. -1962. -**148**, № 51 -С. 136.
13. *Гохштейн А.Я.* // Там же. -1963. -**149**, № 1. -С. 880.
14. *Гохштейн А.Я.* // Там же. -1961. -**140**, № 5. -С. 1114.
15. *Orban M., Kurin–Csorgei K., Rabai G., Epstein I.R.* // Chem. Eng. Science. -2000. -**55**. -P. 267—273.
16. *Nakanishi Sh.* Novel Avtocatalytic Mechanism and a Variety of Electrochemical Oscillations, Strongly Depending on the Atomic-Level Structure of the Electrode Surface: Osaca University, 2002.
17. *Thomberg T., Neru J., Jager R. et al.* // J. Electroanal. Chem. -2005. -**582**. -P. 130—143.

Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича

Надійшла 09.04.2012

УДК 541.64

О.М.Надтока, В.Г.Сиромятніков

ЦИС-ТРАНС-ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ТА ФОТОІНДУКОВАНА ОРІЄНТАЦІЯ В ПОЛІМЕТАКРИЛАТАХ З БІЧНИМИ АЗОБЕНЗОЛЬНИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД УМОВ ОПРОМІНЕННЯ

Вивчено кінетику фотоіндукованої орієнтації метакрилового азополімеру, що містить бічні азобензольні групи, при опроміненні його поляризованим світлом різних довжин хвиль. Експериментальні дослідження проведено з допомогою методів нуль-еліпсометрії та спектроскопії. Показано, що азофрагменти орієнтуються в залежності від довжини хвилі за механізмом фотоорієнтації або фотоселекції. У випадку, якщо механізм фотоорієнтації переважає, азохромофори спонтанно розміщуються в площині, перпендикулярній вектору поляризації світла E_{ex}, а при переважанні механізму фотоселекції трьохмірний розподіл азохромофорів у стані насичення є ізотропним завдяки суттєвому вичерпанню анізотропних *транс*-ізомерів.

ВСТУП. В останні роки полімери з азобензольними фрагментами в бічних ланцюгах є об'єктами інтенсивних досліджень завдяки їх потенціальному використанню в галузях фотоніки, оптоелектроніки та приладів для обробки сигналів [1]. Одним з головних інтересів до таких полімерних систем є їх здатність до подвійного променезаломлення при опроміненні їх лінійно-поляризованим світлом [2]. Подвійне променезаломлення виникає внаслідок орієнтації азобензольних груп під час циклів *транс-цис-транс*-ізомеризації. Багаторазові циклічні перетворення приводять до переважання кількості азобензольних груп, орієнтованих перпендикулярно до напрямку поляризації лазера. В полімерах, що містять азобензольні бічні фрагменти, після вимкнення лазера зберігається значна частина фотоіндукованої орієнтації (60–80 %) [3]. Аморфні полімери з високою температурою склування ($T_{скл}$) є найкращими об'єктами для такої орієнтації.

Залежність фотоіндукованої орієнтації в азобензольних полімерах від часу було пояснено Дюмонтом за допомогою теоретичної моделі, що бере до уваги розподіл фрагментів у *транс*- і *цис*-метастабільних станах [4]. Ця модель враховує, що поляризоване світло індукує селективне оптичне накачування (кутове диркове випалювання), за яким відбувається кутова переорієнтація під час прямої *транс-цис*- і зворотної *цис-транс*-фотоізомеризації та *цис-транс* теплової зворотної релаксації. В результаті поєднуються два механізми пропорційно до молекулярних параметрів та умов опромінення. Перший механізм пов'язаний із кутовою селективністю фотозбудження, яка продукує кутове діркове випалювання, або фотоселекцію. Це селективне вичерпання початкового стану спільне для усіх фотохромних матеріалів. Якщо фотопродукт термічно або фотохімічно стабільний, у стані насичення випалювання веде до повного вичерпання початкового стану. Другий механізм має місце, коли фотохромізм є термічно і оптично зворотнім (як і *транс-цис*-фотоізомеризація більшості азобензольних похідних). У цьому випадку молекули піддаються великій кількості фотоізомеризаційних циклів, результатом чого є механічне переміщення, яке індукує випадкову ротацію азохромофорів. Цей процес, відомий як кутовий перерозподіл, або фотопереорієнтація, веде до акумуляції молекул перпендикулярно до поляризації збуджуючого світла. В цілому, після великої кількості фотоізомеризаційних циклів зазначені два процеси мінімізують можливість оптичного збудження системи.

В останні десятиліття різні групи вчених вивчали вплив молекулярної будови на орієнтаційні характеристики фотохромних полімерів. У своїх працях Секкат [5] дослідив фотоін-

© О.М.Надтока, В.Г.Сиромятніков , 2012

дуковану орієнтацію в плівках азобензолвмісних поліглутаматів. Далі Натансон та співробітники [6] вивчали час залежності подвійного променезаломлення плівок полі[4-[2-(метакрилоїлокси)етил]азобензолу] при використанні поляризованого ультрафіолетового (360 нм) або видимого (514.5 нм) світла. Подібне подвійне променезаломлення було виміряно для двох довжин хвиль, але ці значення були нижчі, ніж ті, що були отримані в різних полімерах, які містять полярні азобензольні групи. Опромінення та температурні залежності фотоіндукованої анізотропії в полімерній плівці також були вивчені та порівняні з простими теоретичними очікуваними результатами [7]. Ярощук та співробітники [8, 9], використовуючи опромінення поляризованим світлом при двох різних довжинах хвиль, встановили, що кінетика фотоіндукованої анізотропії може проявлятися як внаслідок фотопереорієнтації (кутового перерозподілу *транс*-хромофорів), так і внаслідок фотоселекції (кутової селективної *транс-цис*-ізомеризації) в залежності від довжини хвилі.

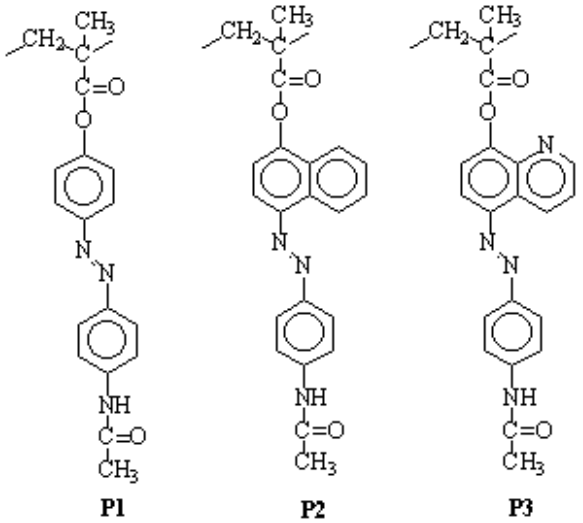
У нашій роботі ми зосередились на можливості орієнтації азохромофорів, що визначатиметься вищеописаними механізмами фотоіндукованого впорядкування. В даному дослідженні було синтезовано метакрилові полімери, що містять бічні азофрагменти різної будови. Зокрема, до складу хромофора було введено такі ароматичні фрагменти як бензольний, нафталіновий, оксихіноліновий. Для плівок синтезованих полімерів досліджено кінетику орієнтації азохромофорів при опроміненні їх поляризованим світлом з різними довжинами хвиль.

Аналізуючи різні експериментальні підходи, ми зробили висновок, що найбільш вдалими методами для вивчення трьохмірної орієнтації в азополімерах є методи, що визначають три компоненти коефіцієнтів заломлення світла. Щоб визначити розподіл азохромофорів, було прийнято, що напрямок максимального коефіцієнта заломлення відповідає напрямку максимума кутового розподілення азохромофорів.

У даному дослідженні для вимірів коефіцієнтів заломлення було використано метод пропускальної нуль-еліпсометрії на основі метода Сенармонта [8].

Значення компонентів параметра порядку азобензольних хромофорів було обчислено з результатів вимірювань поглинання полімерів в УФ-області спектра [8]. Цей метод має незаперечні переваги, оскільки параметри порядку різних груп молекули можуть бути обчислені з результатів цих вимірів.

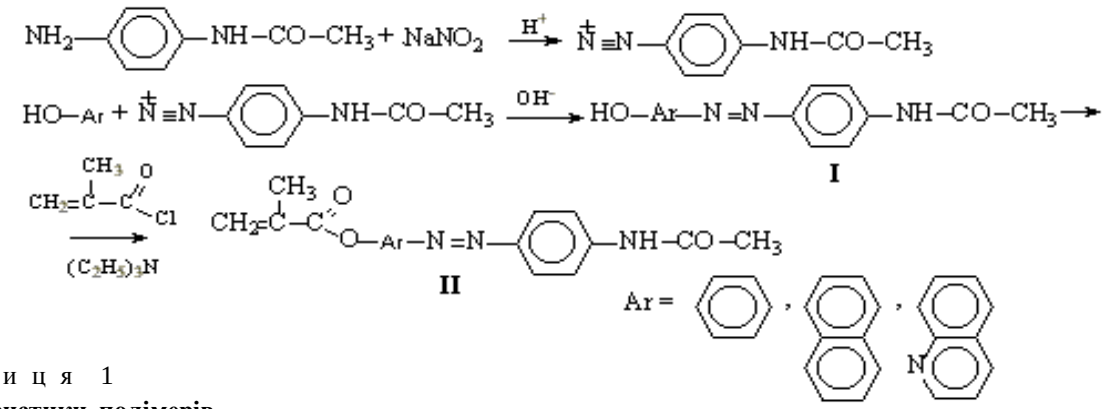
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Було синтезовано полі[4-(4-метакрилоїлокси-1-фенілазо)-ацетанілід] (P1), полі-[4-(4-метакрилоїлокси-1-нафтилазо)-ацетанілід] (P2), полі[4-(8-метакрилоїлокси-1-хіноліназо-)ацетанілід] (P3):



Відповідні метакрилові азомономери (II), що містять азофрагменти з різними ароматичними ядрами та ацетамідний замісник на кінці, було синтезовано за схемою, представленою нижче. Щоразу як вихідну речовину використовували 4-аміноацетанілід, який піддавали послідовно реакціям діазотування та азосполучення для отримання азобарвників (I). Друга стадія синтезу включала метакрилювання азобарвників метакрилоїлхлоридом у присутності триетиламіну (див. схему на с. 54).

Синтезовані мономери охарактеризовано методом елементного аналізу та ^{1}H ПМР-спектроскопії. Результати аналізу добре узгоджуються з запропонованою структурою.

В основі синтезу полімерів лежить вільнорадикальна полімеризація отриманих мономерів у присутності АІБН як ініціатора. Молекулярні маси полімерів визначено методом гель-проникаючої хроматографії. Фазові переходи вивчали з допомогою поляризаційної диференційної скануючої калориметрії (DSC). Дані серед-



Т а б л и ц я 1

Характеристики полімерів

Шифр полімеру	$T_{скл}$, К	M_n, г/моль	$\lambda_{макс}$, нм
P1	435	5600	340
P2	440	5100	360
P3	453	4550	375

ньочислової молекулярної маси M_n і температури фазових переходів представлено в табл. 1. $\lambda_{макс}$ відповідає максимуму $\pi\pi^*$ смуги поглинання.

Для приготування тонких плівок полімер розчиняли в хлороформі, розчин наносили методом центрифугування на кварцеві підкладки. Плівки нагрівали протягом 30 хв при 80 °С для видалення залишків розчинника. Товщину плівок близько 300—500 нм було виміряно профілометром. Оптична якість плівок сильно залежить від їх товщини. Як правило, тонкі плівки (d<500 нм) є однорідними і характеризуються хорошими оптичними властивостями.

Процеси фотоорієнтації були ініційовані опроміненням поляризованим світлом, спрямованим по нормалі до плівок. Для опромінення зразків використано дві різні довжини хвиль: λ_{ex1} =365 нм, отримана з ртутної лампи, виділена інтерференційним фільтром і поляризована призмою Глана. Інтенсивність світла I варіювалася в діапазоні 4—10 мВ/см^2 (1); λ_{ex2} = 480 нм з Ar+ лазера ($I \approx 20$ мВ/см^2) (2).

Як буде показано нижче, лінія l_{ex1} =365 нм відповідає сильному поглинанню азохромофорів, а лінія l_{ex2} =480 нм відповідає УФ/видимій смузі поглинання. В усіх випадках поляризацію світла було вибрано вздовж осі x декартової системи координат з осями x і y, паралельними граням прямокутної полімерної плівки і осі z, що перпендикулярна до нормалі плівки.

У даному дослідженні метод пропускальної нуль-еліпсометрії, пов'язаний з показниками заломлення, було адаптовано до азополімерів. З допомогою даного метода отримано позаплощинний набір фаз $(n_z–n_x)d$, який визначається підбором теоретично отриманої залежності $\varphi(\theta)$ до експериментально одержаного графіка залежності $\varphi(\theta)$. Знаючи товщини плівок, легко отримати коефіцієнт заломлення плівки. Враховуючи, що розподіл азохромофорів відповідає напрямку максимального коефіцієнта заломлення, метод пропускальної нуль-еліпсометрії було використано для вивчення трьохмірної орієнтації азохромофорів у полімерах до і після опромінення послідовними кроками збуджуючим світлом з довжиною хвилі l_{ex1} =365 нм і l_{ex2} =480 нм.

У плівках азополімерів також було здійснено вимірювання двохмірного дихроїзму поглинання в спектральній УФ/видимій області. Ці виміри було проведено з використанням S2000 діодного матричного спектрофотометра фірми Ocean Optics Co. Зразки поміщували по нормалі до тестуючого світла з дейтерієвої лампи низької інтенсивності. Призму Глана–Томпсона було використано для поляризації тестуючого променя.

Оптичні густини, D_x і D_y, які відповідають осям x і y в площині поляризації, вимірювали за допомогою тестуючого променя, що поширюється перпендикулярно до зразка. Третій компонент, D_z, розраховується за методом повного поглинання, який допускає сталість повного поглинання $D_{повн} = D_x + D_y + D_z$. $D_{повн}$ можна легко отримати, якщо в певний момен часу t_0 зразок є одноосним з позаплощинною орієнтацією осі анізотропії, скажімо, x. Тоді $D_{повн} \equiv D_x(t_0)$ +

$+D_y(t_0) + D_z(t_0) = D_x(t_0) + 2D_y(t_0)$. Якщо число азобензольних одиниць у *транс*-конфігурації залишається сталим у кожний проміжок часу t, D_z може бути обчислено як $D_z(t) = D_{tot} - D_x(t) - D_y(t)$, де $D_x(t)$ та $D_y(t)$ експериментально виміряні. Тоді можна обчислити діагональні компоненти тензора параметра порядку S_{ij}. Наприклад,

$$S_{xx} = \frac{D_x - \frac{1}{2}(D_y + D_z)}{D_x + D_y + D_x}. \qquad (1)$$

Компоненти S_{yy} та S_{zz} можна отримати циклічною перестановкою у виразі (1).

Метод повного поглинання може бути використано лише в певних експериментальних ситуаціях, описаних нижче.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У нашому дослідженні ми представляємо полімери, що містять азофрагменти з різними типами ароматичних ядер і поглинають у видимій області електронного спектра. На рис. 1 показано спектр по-

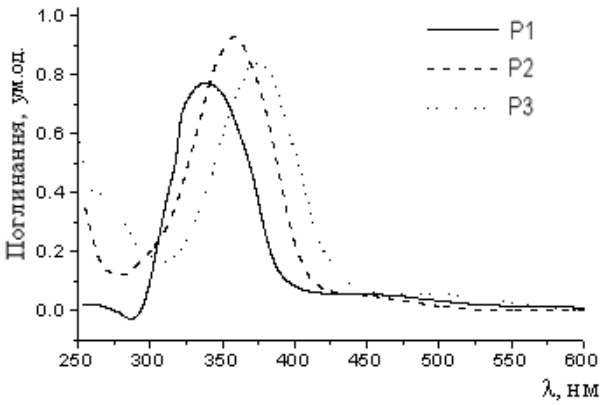


Рис. 1. Спектри поглинання P1, P2 та P3 полімерних плівок.

глинання полімерних плівок P1–P3 в області 300—600 нм до опромінення. На цих спектрах видно смуги високої інтенсивності $\pi \to \pi^*$ в УФ-області (350 нм) та смуги низької інтенсивності $n \to \pi^*$ у видимій області спектра (450 нм). Ці смуги характерні для "молекул азобензольного типу" в класифікації Rau's [10]. Враховуючи спектри поглинання *транс*- і *цис*-азобензолу [11], смуги близько 345 нм відповідають головним чином поглинанню т*ранс*-ізомерів, тоді як смуги при 450 нм — поглинанню *цис*-ізомерів. Довжина хвилі максимуму $\pi \to \pi^*$ смуги поглинання, $\lambda_{макс}$, представлена в табл. 1 для трьох гомологів.

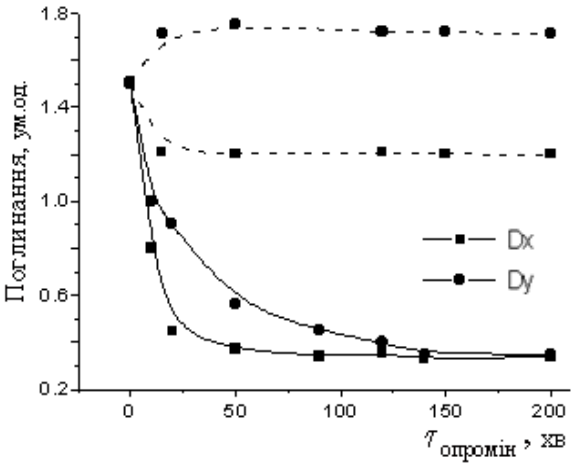


Рис. 2. Кінетичні криві D_x, D_y, експериментально виміряні для полімеру P1. Тут і на рис. 3 опромінення при λ_{ex1} = 365 нм (I = 5 мВ/см^2, x-поляризація) — суцільна крива, при λ_{ex2} = 480 нм (I = 15 мВ/см^2, x-поляризація) — штрих.

На прикладі полімеру P1, що містить ароматичне бензольне ядро в азофрагменті, представлено залежності зміни оптичної густини від часу опромінення, зняті в площині плівки, D_x та D_y (рис. 2). Одночасне спадання цих кривих чітко вказує на те, що азобензольні хромофори орієнтовані за механізмом кутової фотоселекції (кутове диркове випалювання) [4]. Перетворення *транс*-ізомерів у довгоживучу *цис*-форму спочатку в напрямку поляризації світла E_{ex}, а потім в інших просторових напрямках пояснює ізотропне впорядкування при опроміненні плівки P1 високими дозами. На початковому етапі опромінення отримано двоосну орієнтацію, яка перетворюється в просторово-ізотропний розподіл при подальшому опроміненні.

У даному випадку метод повного поглинання не може бути застосований для P1 через сильне вичерпання *транс*-хромофорів, що перетворилися на стабільні *цис*-ізомери. Це автоматично виключає умови, необхідні для цього методу.

Зміна коеіфіцієнтів заломлення світла під час опромінення плівок поляризованим світлом свідчить про те, що в плівці P1 формується ізотропна орієнтація ($n_x = n_y = n_z$, рис. 3). У даному випадку проміжна орієнтаційна структура двоосна ($n_x \neq n_y \neq n_z$). У плівці P1 між двоосною та ізотропною орієнтацією одноосне позаплощинне впорядкування ($n_z > n_x = n_y$) може бути отримано

як результат швидшої деградації анізотропії в площині $(n_y–n_x)d$ порівняно з позаплощинною анізотропією $(n_z–n_x)d$.

Аналогічні закономірності фотоіндукованого впорядкування азобензольних фрагментів складнішої ароматичної структури при опроміненні поляризованим УФ-світлом було отримано для решти полімерів, Р2 та Р3. Внаслідок опромінення плівки ставали ізотропними, а механізм фотоорієнтації відповідав фотоселекції.

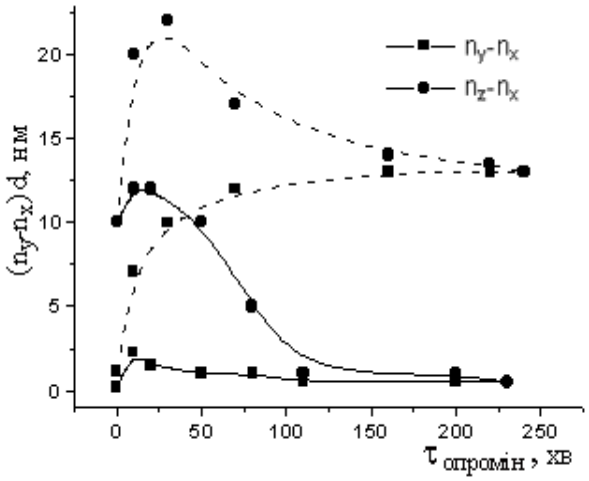
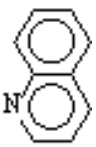


Рис. 3. Кінетика подвійного променезаломлення полімеру Р1 для послідовних доз опромінення.

Значення компонентів поглинання D_x і D_y для полімеру Р1, що відповідають різним часам експозиції з l_{ex2} = 480 нм (x-поляризація), представлені на рис. 2. Отримана поведінка відрізняється від такої при опроміненні полімера Р1 світлом з довжиною хвилі 365 нм. Отже, після опромінення отримано, що крива D_y знаходиться вище D_x і азохромофори орієнтовані в напрямку y, перпендикулярному E. Кінетика D_x і D_y відноситься до механізму переорієнтації [4], оскільки вимірювання проводили після повної релаксації *цис*-ізомерів. У цьому випадку частка *цис*-ізомерів надзвичайно мала і позаплощинний коефіцієнт поглинання D_z можна оцінити після обчислення $D_{повн}$ у стані фотонасичення, де $D_y^{st} = D_z^{st}$. Ці дані можуть бути використані для розрахунку компонент параметра порядку на кожному кроці опромінення (1). Перед опроміненням $S \equiv S_{zz}$ =0.08 і $S_{xx} = S_{yy} = -S_{zz}/2$ = 0.022 для Р1. У стані насичення одноосний сплюснутий розподіл азохромофорів з

Т а б л и ц я 2

Параметр порядку $|S_{xx}|$ та подвійне променезаломлення $n_y–n_x$ для фотоорієнтованих плівок азополімерів у стані насичення

Шифр полімеру	Ароматичне ядро	Опромінення поляризованим			
		УФ-світлом (λ_{ex1} = 365 нм)		видимим світлом (λ_{ex2} = 480 нм)	
		$\|S_{xx}\|$	$n_y–n_x$	$\|S_{xx}\|$	$n_y–n_x$
Р1		Ізотропна плівка		0.080	0.02
Р2		”		0.072	0.011
Р3		”		0.074	0.012

віссю впорядкування x реалізується в стаціонарному стані опромінення і характеризується скаляром $S \equiv S_{xx}$ (табл. 2).

Отже, при опроміненні плівок метакрилових азополімерів, що мають хромофори з однаковими замісниками електродонорної природи та різними ароматичними фрагментами, світлом з l_{ex2} = 480 нм ми спостерігаємо фотоіндуковану орієнтацію в стані насичення. Це дозволяє нам зробити висновок, що збудження азохромофорів дією поляризованого світла з довжиною хвилі, що лежить у видимій області, де поглинають *цис*-ізомери, викликає зворотній процес *цис-транс*-ізомеризації та приводить до накопичення оптично активної *транс*-форми. В результаті такого опромінення азохромофори орієнтуються перпендикулярно до напрямку поляризації збуджуючого світла за механізмом фотопереорієнтації.

З даних кінетики подвійного променезаломлення для полімеру Р1 на рис. 3 можна зробити висновок, що до опромінення азохромофори демонструють незначну перевагу позаплощинного впорядкування ($n_z > n_x = n_y$). Після опромінення плівки світлом з l_{ex2} = 480 нм у стані фотонасичення спостерігається сплюснута орієнта-

ція з віссю x ($n_x < n_y = n_z$). Проміжна орієнтаційна структура двоосна ($n_x \neq n_y \neq n_z$). Кількісні характеристики усіх полімерів наведено в табл. 2.

ВИСНОВКИ. Вивчено процеси фотоіндукованої орієнтації в метакрилових азополімерах, що мають різні ароматичні фрагменти в бічних азохромофорах. Результати показують, що фотоіндукована орієнтація залежить як від структури хромофорів, так і від спектрального складу світла. Молекулярна структура визначає фотоорієнтаційні властивості азохромофорів шляхом модифікації їх хімічних властивостей та внутрішньої самоорганізації. Опромінення цих полімерних плівок поляризованим світлом з різною довжиною хвилі, що відповідає області поглинання *транс*- або *цис*-ізомерів, веде до орієнтації азохромофорів за різними механізмами.

Орієнтація азохромофорів, що містять донорні замісники (–NH–CO–CH_3), відбувається за механізмом кутового диркового випалювання (фотоселекція) в разі опромінення світлом з λ_{ex} =365 нм (область поглинання *транс*-ізомерів). У стані насичення вона ізотропна. Тим часом як механізм кутового перерозподілу (фотопереорієнтація) має місце у випадку опромінення світлом з λ_{ex} =480 нм (область поглинання *цис*-ізомерів), коли активується процес зворотної *цис-транс*-ізомеризації. Крім того, було розраховано позаплощинну компоненту поглинання D_z і параметри порядку S_i в режимі фотоорієнтації. Було показано, що параметри порядку S_{xx} =0.08—0.074, та було отримано негативне одноосне впорядкування вздовж осі x.

Одержані для досліджуваних полімерів закономірності добре узгоджуються з раніше отриманими закономірностями в азобензольних поліестерах, а також для світлочутливих полімерів з ціннамоїльними групами [8]. Таким чином, вивчені закономірності можуть вважатися загальними та використолвуватися для прогнозування орієнтаційного впорядкування в інших видах полімерів.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика фотоиндуцированной ориентации метакриловых азополимеров, содержащих боковые азобензольные группы, при облучении их поляризованным светом разных длин волн. Экспериментальные исследования были проведены с помощью методов нуль-эллипсометрии и спектроскопии. Показано, что азофрагменты ориентируются в зависимости от длины волны по механизму фотоориентации или фотоселекции. В случае, если механизм фотоориентации преобладает, азохромофоры спонтанно размещаются в плоскости, перпендикулярной вектору поляризации E_{ex}, а при преобладании механизма фотоселекции трехмерное распределение азохромофоров в состоянии насыщения становится изотропным благодаря существенному истощению анизотропных *транс*-изомеров.

SUMMARY. The kinetics of photoinduced orientation was studied for methacrylic azopolymers containing side-chain azobenzene groups at its irradiation by polarized light of different wavelengths. Experimental studies were carried out by using the methods of null ellipsometry and spectroscopy. azofragments were shown to be oriented depending on the wavelengths by mechanisms photoorientation or photoselection. If photoorientation mechanism prevails, azochromophors spontaneously are placed in the plane perpendicular to the polarization vector of light E_{ex}. Where the predominant mechanism is photoselection, 3-dimensional distribution azochromophors in a state of saturation is isotropic due to significant exhausting of all anisotropic *trans*-isomers.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Natansohn A., Rochon P.* // Adv. Mater. -1999. -**11**. -P. 1387—1391.
2. *Todorov T., Nikolova L., Tomova N.* // Appl. Opt. -1984. -**23**. -P. 4309—4312.
3. *Brown D., Natansohn A., Rochon P.* // Macromolecules. -1995. -**28**. -P. 6116—6123.
4. *Dumont M., El Osman A.* // Chem. Phys. -1999. -**245**. -P. 437—462.
5. *Sekkat Z., Wood J., Knoll W.* // J. Phys. Chem. -1995. -**99**. -P. 17226—17234.
6. *Natansohn A., Rochon P., Ho M.S., Barrett C.* // Macromolecules. -1995. -**28**. -P. 4179—4183.
7. *Hore D., Natansohn A., Rochon P.* // Can. J. Chem. -1998. -**76**. -P. 1648—1653.
8. *Yaroshchuk O.V., Kiselev A.D., Zakrevskyy Yu. et al.* // Phys. Rev. E. -2003. -**68**. -P. 011803-1—011803-15.
9. *Nadtoka O.N., Yaroshchuk O.V., Bednaya T.V. et al.* // Polymer Science. -2010. -Ser. A. -**52**, № 3. -P. 261—271.
10. *Rau H.* // Photochemistry and Photophysics. -CRC Press: Boca Raton, 1990.
11. *Zimmerman G., Chow L.Y., Paik U.J.* // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**80**. -P. 3528—3531.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 11.06.2012

УДК 541.64:678.01:678.71:54-126

Н.В.Гудзенко, В.К.Грищенко, А.В.Баранцова, А.С.Бубнова, Н.А.Бусько

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И СООЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ И АЗОИНИЦИАТОРОВ

Синтезированы олигоизопрены (ОИ), олигостиролы (ОС) и их соолигомеры (СО) с концевыми амидными группами на основе углеводородных мономеров методом радикальной полимеризации в присутствии 2,2'-азо-бис-изобутироамида (АБИА). Исследована химическая структура полученных олигомеров методом ИК-спектроскопии. Изучение термических свойств синтезированных ОИ и СО методом ДСК показало, что T_c соолигомеров зависит от соотношения исходных мономеров. Данные ТГА свидетельствуют о процессе термического разложения (в интервале температур от 25 до 600 °С, со скоростью нагрева 10 °С/мин). Исследование реологического поведения как функции температуры демонстрирует нелинейную зависимость, типичную для не-ньютоновских жидкостей, которая подтверждает образование водородных связей между амидными группами полученных соолигомеров.

ВВЕДЕНИЕ. Функционализированные олигомеры привлекают все большее внимание исследователей [1, 2]. Введение в состав олигомеров реакционноспособных групп, например амидных, полярность которых обеспечивает образование дополнительных физических связей, представляет значительный интерес для получения композиционных полимерных материалов различного назначения.

В литературе известны способы получения олигомеров с концевыми функциональными группами (–ОН, –СООН, $–NH_2$) методами радикальной полимеризации и соолигомеризации диенов с различными винильными мономерами при инициировании процесса H_2O_2, а также инициаторами, содержащими в радикалах соответствующие функциональные группы, например, азо-бис-изобутирогидразид, азо-бис-изобутирогидразоны и другие [3–6]. Изменение природы концевых функциональных групп в таких олигомерах позволяет варьировать их физико-химические свойства и, следовательно, расширять возможности для получения композиционных полимерных материалов с комплексом заданных свойств. Карбоцепные полимеры на основе таких олигомеров характеризуются хорошими адгезией к поверхностям разных материалов и диэлектрическими характеристиками, высокой влагостойкостью и стойкостью к агрессивным средам.

Цель работы — получение олигомеров и соолигомеров с концевыми амидными группами на основе изопрена и стирола, изучение их физико-химических свойств в зависимости от соотношения исходных мономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез олигомеров и соолигомеров с концевыми амидными группами на основе мономеров (изопрена, стирола) при инициировании АБИА проводили в растворе метилового спирта при температуре 100 °С и разных соотношениях мономер—инициатор в течение 10 ч. Выход продуктов составил 30—40 % в зависимости от соотношения мономер—инициатор.

Структурные особенности исходных реагентов и полученных продуктов реакции изучали методом инфракрасной спектроскопии на спектрофотометре Tensor-37 с Фурье-преобразованием (фирма Bruker, Germany) в спектральной области 600—4000 $см^{-1}$.

Удельную теплоемкость и температуру стеклования образцов в атмосфере сухого азота определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра Mettler Toledo (фирма Giessen, Германия) при скорости нагрева 10 °С/мин в диапазоне температур от –100 до +250 °С.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе TGA Q-50 в интервале температур от 25 до 600 ^oC , со скоростью нагрева 10 ^oC/мин в атмосфере азота.

Физико-химические переходы продуктов реакции изучали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в интервале температур от 100 до 600 ^oC. Реологические характерис-

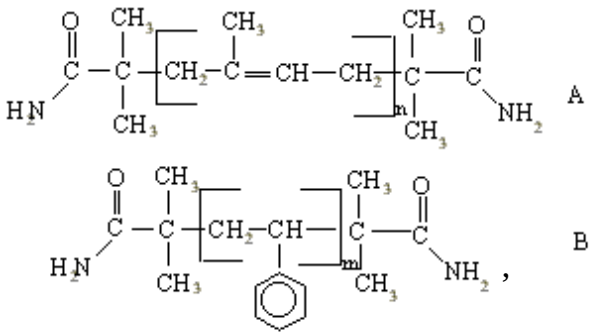
© Н.В.Гудзенко, В.К.Грищенко, А.В.Баранцова, А.С.Бубнова, Н.А.Бусько , 2012

тики олигомеров и сополимеров с амидными группами измеряли на приборе TA Insruments AR2000EX (Англия) со скоростью сдвига γ при разных соотношениях реагентов и разных температурах. Молекулярные массы синтезированных продуктов определяли методом эббулиоскопии в бензольном растворе; амидные группы находили изоцианатным титрованием. Функциональность по амидным группам f рассчитывали по формуле:

$$f = \frac{\Phi\Gamma\,\% \cdot M_n}{100\,Э_{\Phi\Gamma}},$$

где ФГ % — содержание функциональных групп; M_n — среднечисленная молекулярная масса; $Э_{\Phi\Gamma}$ — эквивалентная масса функциональной группы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При полимеризации изопрена и стирола и их сополимеризации в присутствии азо-бис-изобутироамида получены олигоизопрен (А) и олигостирол (В) и их соолигомеры, содержащие в своем составе различное количество амидных групп:



где n = 50—60; m = 90—100.

В табл. 1 приведены характеристики синтезированных реакционноспособных ОИ с амидными группами, молекулярная масса олигомеров регулируется соотношением концентраций мономер : инициатор (ОИ (50:1) с молекулярной массой 3400, ОИ (100:1) — 4200, ОИ (200:1) — 9700. Полученные реакционноспособные олигомеры практически бифункциональны.

Синтезированные олигомеры являются вязкими жидкостями (олигоизопрены); низкоплавкими продуктами (олигостиролы), которые растворимы в бензоле, толуоле, ацетоне, циклогексане и не растворимы в спирте, воде.

В ИК-спектре инициатора АБИА (рис. 1, спектр 1) наблюдаются характерные интенсивТ а б л и ц а 1

Характеристики синтезированных реакционноспособных ОИ с амидными группами

Олигомер [М]/[I]	M	C *, %	Функциональность	Выход, %
ОИ (50:1)	3400	2.48	1.92	45
ОИ (100:1)	4200	2.10	2.00	40
ОИ (200:1)	9700	0.88	1.94	31

* C — содержание амидных групп.

ные полосы валентных колебаний в области 3150—3450 $см^{-1}$ NH_2 (с максимумами 3188, 3401, 3429 $см^{-1}$), валентных колебаний C=O (с максимумом 1671 $см^{-1}$) и деформационных колебаний в области 1500—1600 $см^{-1}$ NH_2 (с максимумами 1574, 1629 $см^{-1}$) амидной группы (–$CONH_2$). В областях 1300—1500 $см^{-1}$ и 600—900 $см^{-1}$ проявляются полосы деформационных колебаний CH-, CH_2-, CH_3-групп.

В ИК-спектре (рис. 1, спектр 2) синтезированного ОИ с концевыми амидными группами наблюдаются полосы валентных колебаний NH_2 с максимумами 3467, 3408 $см^{-1}$, полосы валентных колебаний C=O (с максимумами 1675, 1643 $см^{-1}$, амид I) и деформационных колебаний NH_2 с максимумом 1605 $см^{-1}$, амид II) амидной группы (–$CONH_2$). Полосы валентных колебаний CH_2-групп находятся в области 2900—3200 $см^{-1}$.

В ИК-спектре (рис. 1, спектр 3) синтезированного ОС с амидными группами наблюдается широкая полоса валентных колебаний NH_2 с максимумами 3481, 3408 $см^{-1}$, полосы валентных колебаний C=O (с максимумами 1671, 1628 $см^{-1}$, амид I) и деформационных колебаний NH_2 с максимумом 1577 $см^{-1}$, амид II) амидной группы (–$CONH_2$).

В ИК-спектре (рис. 1, спектр 4) СО изопрена со стиролом с амидными группами наблюдаются характерные полосы валентных колебаний NH_2 с максимумами 3474, 3411 $см^{-1}$, валентных колебаний C=O (с максимумами 1678, 1631 $см^{-1}$, амид I) и деформационных колебаний NH_2 с максимумом 1581 $см^{-1}$, амид II) амидной группы (–$CONH_2$). Для ИК-спектров (рис. 1, спектры 3 и 4) ОС и соолигомера изопрена со стиролом прописывается ряд полос, относящихся к валентным колебаниям в области 3000—3200 $см^{-1}$

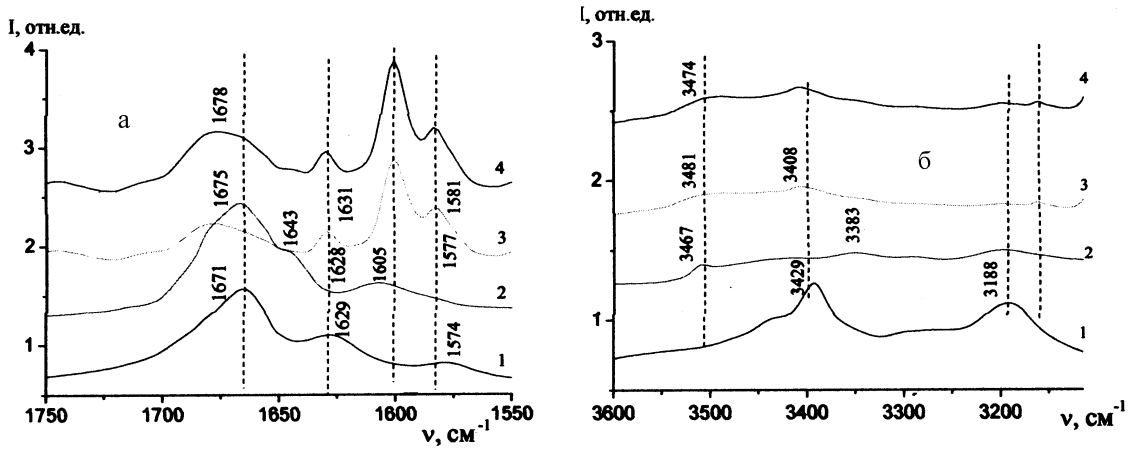


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров в областях 1750—1550 (*а*); 3600—3200 $см^{-1}$ (*б*) для АБИА (*1*); ОИ (*2*); ОС (3) и их СО (*4*) с амидными группами.

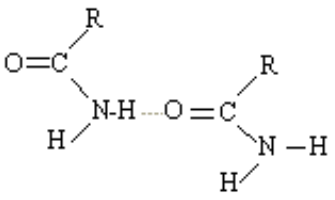
и деформационным колебаниям в области 1800—2200 $см^{-1}$ СН-групп фенильного кольца.

Таким образом, наличие в ИК-спектрах ОИ, ОС и их СО с концевыми амидными группами полос поглощения, характерных для амидных групп, свидетельствуют об образовании олигомеров предложенного строения.

Для изучения реологических характеристик ОИ и СО была исследована зависимость вязкости от температуры. На рис. 2 представлена логарифмическая зависимость вязкости ОИ и СО с амидными группами от $1/T$.

Характер зависимости $\lg\eta(1/T)$ дает основание считать, в соответствии с данными работ [7] и [8], что в интервале температур 40—100 °С в исследованных олигомерах и СО существует высокотемпературный переход. Как видно из рис. 2, при 50 °С наблюдается излом, кривая разделяется на 2 части, зависимость не подчиняется закону Ньютона, что может быть связано с сильными водородными связями между амидными группами.

Следует отметить, что в ОИ возможно образование межмолекулярной водородной связи между С=О и N–H амидных групп, которое можно представить следующей схемой:



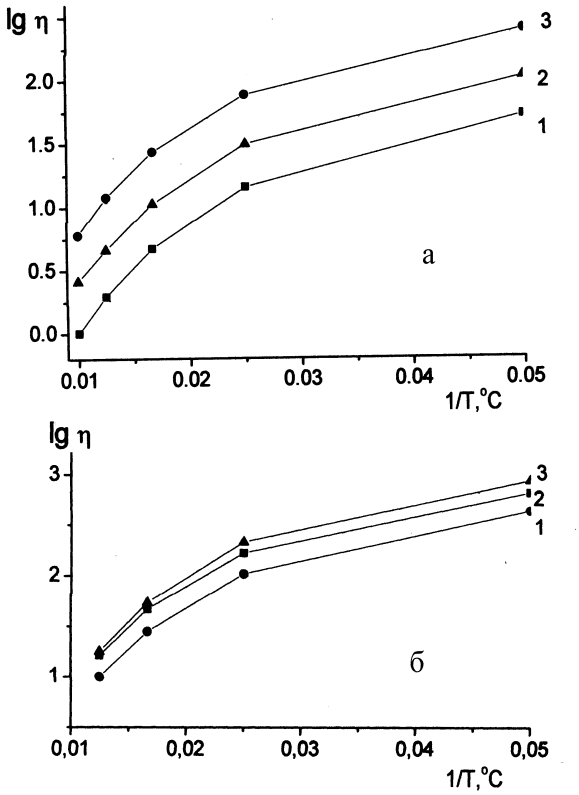


Рис. 2. Логарифмическая зависимость вязкости от температуры для образцов ОИ 50:1 (*1*), 100:1 (*2*), 200.1 (*3*) (*а*) и СО изопрен/стирол 50/50 (*1*), 70/30 (*2*), 30/70 (*3*) (*б*).

Как видно из приведенных ИК-спектров, при повышении температуры (рис. 3, *а*) в области валентных колебаний С=О появляется широкая полоса с максимумом 1666 $см^{-1}$ (амид I),

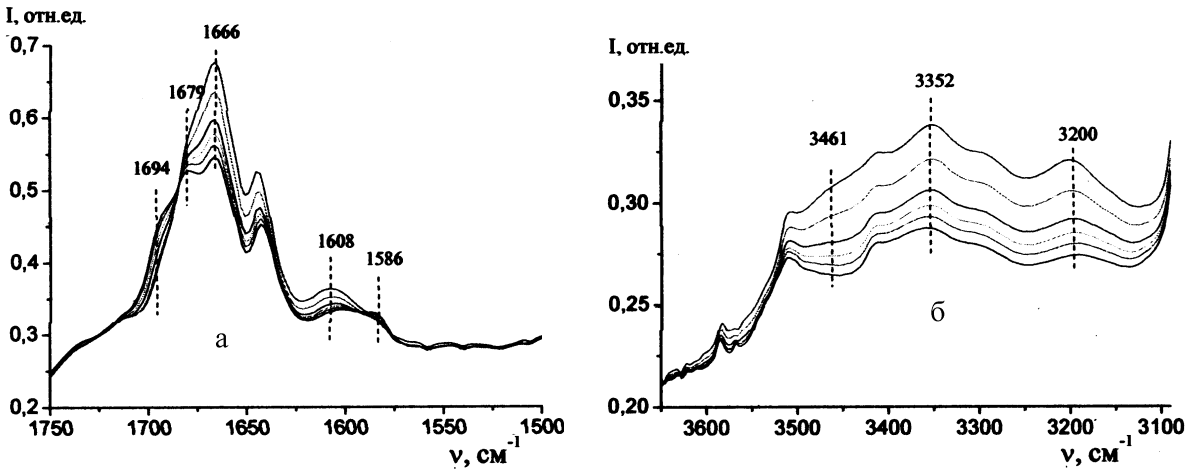


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров для ОИ в областях 1750 —1500 (*а*), 3600—3100 $см^{-1}$ (*б*) при разных температурах: *1* – 30; *2* – 50; *3* – 70; *4* – 80; *5* – 90; *6* – 100 °С.

Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики ОИ и СО

Образец	$T_{ст}$, °С	ΔC_p, кДж/(кг·К)	$T_{нач. разл}$	$T_{кон. разл}$
			°С	
ОИ (50:1)	–65	0.425	360	470
ОИ (100:1)	–59	0.436	365	475
ОИ (200:1)	–55	0.480	368	479
ОС	50	0.260	228	390
СО (70/30) изопрен/стирол	–43	0.425	346	450
СО (50/50) изопрен/стирол	–33	0.401	325	430
СО (30/70) изопрен/стирол	–25	0.294	316	410

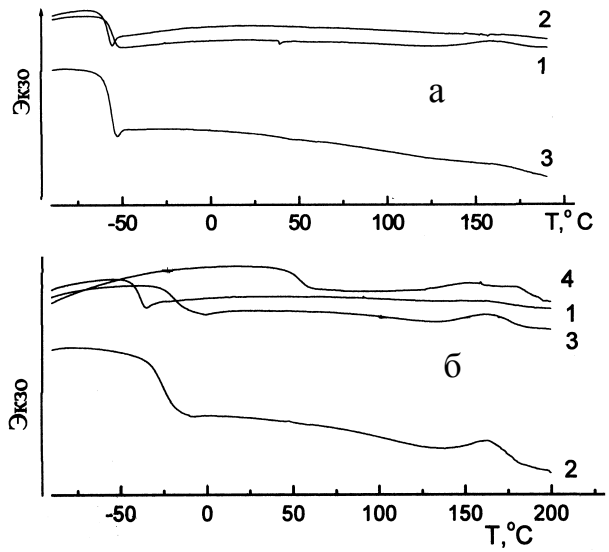


Рис. 4. Кривые ДСК для ОИ 50:1 (*1*), 100:1 (*2*), 200:1 (*3*) (*а*) и для СО 70/30 изопрен/стирол (*1*), 50/50 (*2*), 30/70 (*3*), ОС (*4*) (*б*).

при нагревании происходит уменьшение интенсивности полосы в сторону больших частот, образуется более широкая полоса с максимумами 1679 и 1974 $см^{-1}$, что связано с образованием менее связанных и свободных NH_2-групп. В области деформационных колебаний NH-группы интенсивность полосы падает с максимумом 1608 $см^{-1}$, а интенсивность полосы 1586 $см^{-1}$ (амид II) увеличивается.

Симбатно изменяется интенсивность полосы валентных колебаний с максимумом 3200 $см^{-1}$, уменьшается и увеличивается интенсивность полос валентных колебаний с максимумами 3352, 3461 $см^{-1}$, которые относятся к водородно-связанным NH-группам.

Согласно данным ДСК (табл. 2, рис. 4), все полученные ОИ и СО имеют аморфную структуру. Значения температур стеклования и теплоемкостей для полученных образцов зависят от природы мономеров.

Так, закономерно снижается температура стеклования СО по сравнению с ОС, чем больше содержится в СО изопрена, тем температура стеклования СО сдвигается в сторону низких температур. Для ОИ температура стеклования нахо-

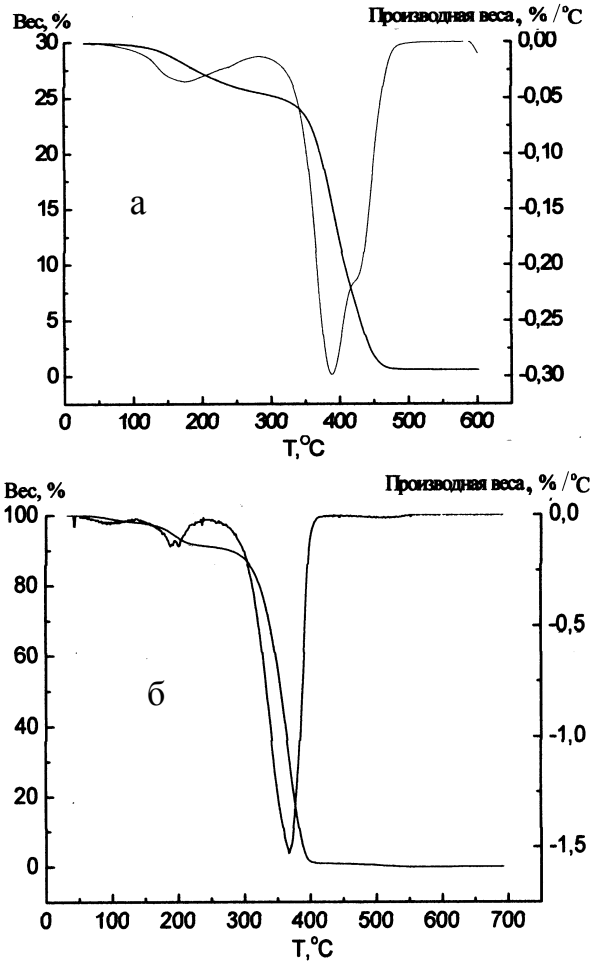


Рис. 5. Кривые ТГА для ОИ (*а*) и ОС (*б*) с амидными группами.

дится в пределах от –55 до –65 °С, что значительно ниже температуры стеклования СО от –25 до –43 °С и ОС 50 °С.

Данные термогравиметрических исследований синтезированных функциональных ОИ и СО представлены в табл.2 и на рис. 5.

Как следует из термогравиметрических кривых ТГА, процесс разложения ОИ и СО проходит в две стадии. Первая стадия потери массы для ОИ (рис. 5, *а*) происходит в интервале температур 150—200 °С, наблюдается небольшая потеря массы (порядка 10 %), что свидетельствует о наличии в ОИ низкокипящих примесей. Начало разложения ОИ при 360 °С, вторая стадия термического разложения ОИ при 420 °С (50 % потери массы), полное разложение образца происходит при температуре 470 °С.

Разложение ОС с амидными группами начинается при 228 °С, температура термического разложения — 354 °С (50 % потери массы), полное разложение образца происходит при температуре 390 °С.

Наличие в СО изопренового блока приводит к повышению температуры разложения СО по сравнению с ОС (табл. 2, рис. 5, *б*), а также наблюдается улучшение свойств синтезированных функциональных СО: увеличение показателей эластичности, текучести и растворимости.

Таким образом, нами были синтезированы реакционноспособные олигомеры и соолигомеры с концевыми амидными группами, которые можно использовать для получения полимерных материалов, путем их взаимодействия с полиизоцианатами, полиэпоксидами и другими полифункциональными соединениями, а также возможно их применение как модификаторов композиционных алкидных покрытий в лакокрасочной промышленности [9].

РЕЗЮМЕ. Синтезовано олігоізопрени (ОІ), олігостироли (ОС) та їх соолігомери (СО) з кінцевими амідними групами на основі вуглеводневих мономерів методом радикальної полімеризації в присутності 2,2'-азо-біс-ізобутіроаміду (АБІА). Досліджено хімічну структуру отриманих олігомерів методом ІЧ- спектроскопії. Вивчення термічних властивостей синтезованих ОІ та СО методом ДСК показало, що T_c соолігомерів залежить від співвідношення вихідних мономерів. Дані ТГА свідчать про процес термічного розкладу (в інтервалі температур від 25 до 600 °С, зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв). Дослідження реологічної поведінки як функції температури демонструє нелінійну залежність, типову для не-ньютонівських рідин, що підтверджує утворення водневих зв'язків між амідними групами отриманих соолігомерів.

SUMMARY. Amide terminated oligoisoprene (OI) and oiligostyrene (OS) as well as their co-oligomers (CO) were synthesized by free radical polymerization of isoprene and styrene with different amide-functionality from the hydro-carbon monomers in the presence of 2,2'- azo-bis-izobutiroamide (ABIA). Their chemical structure was investigated by FTIR spectroscopy. Investigation of the thermal properties by DSC showed that the glass transition temperature (T_g) of the co-oligomers strongly depends on the ratios between the initial monomers. Their TGA data demonstrate an onset of the thermal degradation reaction at (the temperature ranged from 25 to 600 °C, the heating rate was 10 °C/min). Investigation of a rheological behavior as a function of temperature

demonstrated non-linear dependency typical for non-Newtonian fluids, which confirms the formation of the hydrogen bonds between the amide groups of the obtained co-polymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Baskaran D., Dhara M.G., Sivaram S.* // Polym. Bull. -2009. -№ 63. -P. 185—196.
2. *Degirmenci M., Izgin O., Acikses A., Genli N.* // Reactive & Functional Polymers. -2010. -№ 70. -P. 28—34.
3. *Пат. на корисну модель UA 47180 U МПК(2009) C07CF.* -Опубл. 25.01.2010; Бюл. № 2.
4. *Гудзенко Н.В., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А.* // Полімер. журн. -2010. -**32**, № 2. -С. 153—157.
5. *Bus'ko N.A., Grishchenko V.K., Barantsova A.V. et al.* // Kautshuk Gummi Kunstoffe. -2010. -№ 1–2. -P. 36—39.
6. *Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А.* // Полімер. журн. -2011. -**33**, № 2. -С. 159—164.
7. *Шумкий В.Ф., Зубко С.А., Лицов Н.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. -1972. -№ 6. -С. 1409—1413.
8. *Жарков В.В., Рудневский Н.К.* // Там же. Б10. -1968. -№ 7. -С. 29—32.
9. *Бубнова А.С., Гудзенко Н.В., Баранцова А.В. и др.* // Тез докл. "Корозія-2010". -Львів, 2010, 8–10 червня 2010. -С. 380—382.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступила 23.04.2012

УДК 543.544–414.7

І.В.Бабич, С.В.Рябов, С.І.Сінельніков, С.В.Лаптій, Ю.Ю.Керча

СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЯРНО-ІМПРИНТОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ

Синтезовано молекулярно-імпринтовані полімери на основі β-циклодекстрину (β-ЦД) та 2,4-толуїлендіізоціанату, а також акрилоїл-β-ЦД і малеату-β-ЦД, кополімеризованих із метакрилатами. Як темплат використано бісфенол А. Порівняно сорбційні характеристики полімерів і їх здатність до молекулярного імпринтингу.

ВСТУП. Молекулярний імпринтинг дає можливість створювати полімерні матеріали з мікропорами, які мають унікальну спорідненість до одних молекул (завдяки комплементарності форми відбитку до певного темплату) при значно нижчій спорідненості до інших, наприклад, їх ізомерів. Це дозволяє селективно видаляти певні цільові молекули з розчинів, що може бути використано у кількісному аналізі для аналітичних цілей, при очищенні води від забруднюючих речовин, для сенсорних технологій.

Так, відомо, що бісфенол А використовується у виробництві багатьох полімерів як мономер чи пластифікатор. Небезпека його полягає в тому, що, входячи до складу пакувальних матеріалів для продуктів харчування, бісфенол А може потрапляти в їжу [1]. Маючи структурну схожість з біологічними молекулами (наприклад, естрогеном) він чинить негативний вплив на мозок і репродуктивну систему, призводить до ракових захворювань [2] та ін.

Здатність до утворення комплексів включення β-циклодекстрину (β-ЦД) і бісфенолу А, описана в роботі [3], передбачає можливість створення молекулярно-імпринтованих полімерів (МІП) на основі β-ЦД та бісфенолу А.

У даній роботі нами було синтезовано і порівняно ефективність двох груп МІП: до першої групи входили полімери на основі β-ЦД і 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) як зшиваючого агента, а до другої — акрилові полімери на основі естеру β-ЦД (акрилату-β-циклодекстрину) та його співполімерів з діетиламіноетилметакрилатом (ДЕАЕМ) та етиленглікольдиметакрилатом (ЕГДМА), метиленбісакриламідом (МБАА). Синтез полімерів на основі акрилату β-ЦД дозволяє створювати МІП для темплатів з реакційноздатними ОН-групами. Крім того, є потенційна можливість одержувати такі полімери у водному середовищі, що важливо з екологічної точки зору та принципів "зеленої хімії".

При синтезі МІП на основі 2,4-толуїлендіізоціанату довелось здійснювати захист ОН-груп бісфенолу А (темплату), щоб запобігти їх реакції з NCO-групами.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для проведення експериментальної роботи використовували такі реагенти: β-циклодекстрин (β-ЦД) фірми Cyclolab Ltd. (Угорщина), молекулярна маса 1135; 2,4-толуїлендіізоціанат (2,4-ТДІ) фірми Fluka, молекулярна маса 174.2; акрилоїлхлорид (АХ), діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМ), етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА), метиленбісакриламід (МБАА), амонію персульфат ($(NH_4)_2S_2O_8$) фірми Aldrich застосовували без подальшого очищення; бісфенол А, молекулярна маса 228.29; дистильовану воду, етанол, ацетон кваліфікації ч.д.а; диметилформамід кваліфікації ч.д.а, висушений і перегнаний.

УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія) з діапазоном частот 190—800 нм. ІЧ-спектри отримували за допомогою ІЧ-спектрометра з Фур'є-перетворенням Tensor-37, Bruker (Німеччина) у діапазоні частот 400—4000 $см^{-1}$.

β-ЦД, ацильований АХ при мольному співвідношенні 1:16 (β-ЦД-(Ак)$_{16}$). 1 ммоль β-ЦД (1.135 г) розчиняли в 8.5 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 ^{o}C) додавали 16 ммоль (1.45 г) АХ, після перемішування додали 16 ммоль триетиламіну, перемішували 2 год і залишили при кімнатній температурі на добу. Випав осад триетиламіну гідрохлориду. Осад відфільтрували і відкинули, продукт висадили у 150 мл 13 %-го

© І.В.Бабич, С.В.Рябов, С.І.Сінельніков, С.В.Лаптій, Ю.Ю.Керча , 2012

розчину NaCl, відфільтрували і висушили при 40 °С до постійної ваги. Вихід 75 %. Мольне співвідношення β-ЦД : Ак, розраховане із спектру ЯМР, складає 1:11.

β-ЦД, ацильований АХ при мольному співвідношенні 1:7 (β-ЦД-(Ак)$_7$). 1 ммоль β-ЦД (1.135 г) розчиняли в 8.5 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 7 ммоль (0.633 г) АХ, після перемішування додали 7 ммоль триетиламіну, перемішували 2 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Випав осад триетиламіну гідрохлориду, його відфільтрували і відкинули, продукт висадили у 85 мл ацетону, осад промили 2 порціями ацетону по 10 мл. Продукт сушили при 40 °С до постійної ваги. Вихід 65 %. Мольне співвідношення β-ЦД : Ак, розраховане із спектру ЯМР, дорівнює 1:4.

β-ЦД, ацильований малеїновим ангідридом при мольному співвідношенні (1:5) (β-ЦД-(МАЛ)$_5$). 1 ммоль β-ЦД (1.135 г) розчиняли в 8.5 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 5 ммоль (0.49 г) малеїнового ангідриду, після перемішування додали 5 ммоль триетиламіну (0.505 г), перемішували 2 год при 70 °С і залишили при кімнатній температурі на добу. Осад триетиламіну гідрохлориду відфільтрували і відкинули. Продукт висадили у 50 мл ацетону, осад промили двома порціями по 10 мл ацетону. Продукт висушили при 40 °С до постійної ваги. Вихід 83 %.

За аналогічною методикою, при мольному співвідношенні β-ЦД до малеїнового ангідриду 1:8, отримували β-ЦД-(МАЛ)$_8$.

МІП бісфенол А-β-ЦД-(Ак)$_{16}$ *(мольне співвідношення бісфенол А*:β-ЦД — 1:3). 0.13 ммоль β-ЦД-(Ак)$_{16}$ (0.24 г) розчиняли в 1.5 мл ДМФА, потім додавали 0.043 ммоль бісфенолу А (0.01 г), після розчинення і перемішування протягом 1 год додавали 0.015 г амонію персульфату (ініціатор термополімеризації) і нагрівали суміш до 80 °С. Приблизно через 10 хв після початку нагрівання утворився гель. Нагрівання продовжували ще протягом 2 год. Суміш витримували при кімнатній температурі добу, після цього видаляли ДМФА висушуванням при 80 °С. Порошок розтирали в ступці. Бісфенол видаляли екстракцією етанолом в апараті Сокслета протягом 5 год. Вихід 98 %.

Інші МІП синтезували аналогічно, міняючи співвідношення компонентів згідно з табл. 1, неімпринтовані полімери (неМІП) синтезовані аналогічно імпринтованим за винятком синтезу з додаванням темплату.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів при синтезі полімерів

Зразок	Тип зразка	Мольне співвідношення				Розчинник *
		β-ЦД-(Ак)$_{16}$	ДЕАЕМ	ЕГДМА	Темплат	
1	неМІП	1	—	—	—	ДМФА
	МІП	1	—	—	0.33	”
2	неМІП	1	10	—	—	”
	МІП	1	10	—	1	”
3	неМІП	1	3	15	—	”
	МІП	1	3	15	1.5	”
4	неМІП	1	—	15	—	”
	МІП	1	—	15	1	”
5	неМІП	—	3	15	—	”
	МІП	—	3	15	1	”
		β-ЦД-(Ак)$_7$	ДЕАЕМ	МБАА		
6	неМІП	1	8		—	”
	МІП	1	8		1	”
7	неМІП	2	—	1		”
	МІП	2	—	1	0.33	”
	МІП	2	—	1	0.33	Вода
		β-ЦД-(МАЛ)$_5$	ДЕАЕМ	ЕГДМА		
8	неМІП	1	9	1	—	ДМФА
	МІП	1	9	1	1	”
	МІП	1	9	1	1	Вода
		β-ЦД-(МАЛ)$_8$	МБАА			
9	неМІП	2	1		—	Вода
	МІП	2	1		0.42	”
	МІП	2	1		0.42	ДМФА
		β-ЦД	2,4-ТДІ			
10	неМІП	1	6		—	ДМФА
	МІП	1	6		0.33	”

* Розчинник при полімеризації.

МІП бісфенол А діацетат – β-ЦД–2,4-ТДІ (мольне співвідношення 1:3:18). 1 ммоль β-ЦД (1.135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, додавали 0.33 ммоль бісфенолу діацетату (0.104 г), перемішували протягом 1 год, додавали 6 ммоль 2,4-толуїлендіізоціанату (1.04 г) і перемішували протягом 6 год при 70 °С. Приблизно через добу утворився гель, який подрібнили, промили ацетоном, розтерли в ступці і промивали 6 год етанолом в апараті Сокслета для видалення темплату. Вихід 82 %.

Бісфенолу діацетат. 5 ммоль бісфенолу А (1.14 г) розчиняли в 4 мл етилацетату, потім до розчину додали 10 ммоль оцтового ангідриду (1.02 г) і 10 ммоль N-етилдіізопропіламіну (1.29 г), нагрівали в колбі з дефлегматором і перемішували при 90 °С протягом 2 год. Розчинник відігнали при 60 °С. Вихід 88 %.

Для перевірки повноти видалення темплату із синтезованих молекулярно-імпринтованих полімерів наважку 25 мг зразка заливали 50 % об. розчином етанолу і перемішували протягом двох діб. Після цього знімали УФ-спектр одержаного розчину, використовуючи в якості компенсаційного той же розчинник. Повної відсутності поглинаючих речовин в екстракті досягти не вдалося, але вдалось знизити їх вміст до долей відсотка у зразку.

ІЧ-спектри неімпринтованих та імпринтованих полімерів після відмивання від темплату не відрізняються.

Сорбційні властивості полімерів перевіряли у водному середовищі за наступною схемою. Готували вихідний розчин бісфенолу А з концентрацією $4.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. У конічних колбах готували ряд розчинів з концентраціями бісфенолу від 0 до $4.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, потім додавали по 5 або 25 мг сорбентів (МІП) у кожну колбу. Після перемішування протягом 2 діб розчини швидко фільтрували і визначали концентрацію бісфенолу А методом колориметрії за методикою, описаною у роботі [4]: до розчину бісфенолу, після сорбції і попереднього розведення до прийнятної для аналізу концентрації, об'ємом 5 мл, додавали 0.05 мл аміачного буферного розчину pH 8, 0.1 мл 2 %-го розчину 4-аміноантипірину, перемішували і додавали 0.1 мл 20 %-го розчину $(NH_4)_2S_2O_8$, нейтралізованого концентрованим розчином аміаку. Через 15 хв визначали оптичну густину за довжини хвилі 507 нм. Концентрацію розраховували за даними калібрувального графіка методом лінійної регресії.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ІЧ-спектри імпринтованих і неімпринованих пар полімерів практично не відрізнялись, що свідчить про видалення темплату з імпринтованих полімерів і їх придатність для подальших досліджень. Спектру β-ЦД-$(Ак)_{16}$ притаманні смуги поглинання, характерні для поглинання як груп β-ЦД (область 1000–1200 $см^{-1}$ відповідає коливанням глюкозидного містка і глюкозидного кільця), так і естерного фрагмента: $\nu_{C=O} = 1726$ $см^{-1}$, ν_{C-O} естерної групи 1162, 1263 $см^{-1}$, а $\nu = 1044$ $см^{-1}$ відноситься як до коливань С–О β-ЦД, так і до естерної групи акрилату. Для фрагменту $-C=CH_2$ характерні смуги поглинання з 1635 $см^{-1}$ ($\nu_{C=C}$), 808 $см^{-1}$ — позаплощинні деформаційні коливання груп СН при С=С, 1411 $см^{-1}$ — коливання в площині груп CH_2 при С=С. Ці смуги при полімеризації сильно зменшуються за інтенсивністю. За зміною цієї інтенсивності слідкували за ходом реакції при синтезі МІП (рис. 1). Для ЕГДМА характерні смуги поглинання $\nu_{C=O} = 1730$, $\nu_{C-O} = 1158$, 1260 $см^{-1}$ (рис. 2).

У спектрі співполімера β-ЦД-$(Ак)_{16}$ з ЕГДМА при мольному співвідношенні компонентів 1:15 (зразок 4) чітко фіксуються як смуги поглинання, характерні для фрагментів β-ЦД-$(Ак)_{16}$, так і для заполімеризованого ЕГДМА. Спектр зра-

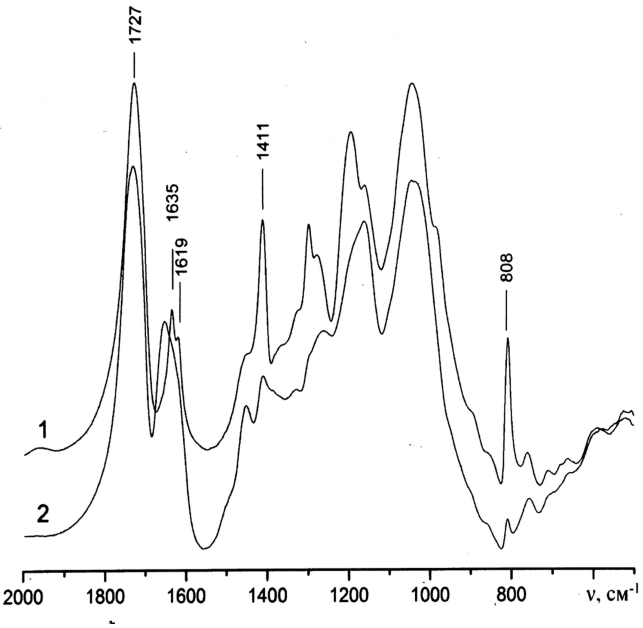


Рис. 1. ІЧ-спектри мономеру β-ЦД-$(Ак)_{16}$ (*1*) і полімеру на його основі (*2*)

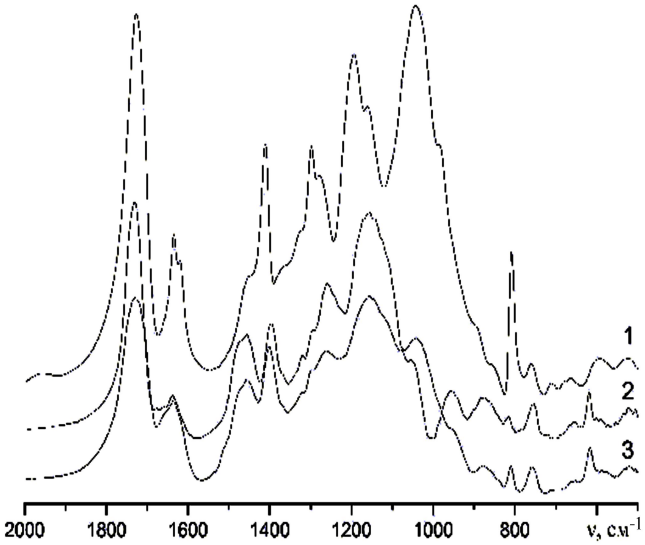


Рис. 2. ІЧ-спектри мономеру β-ЦД-$(Ак)_{16}$ і полімерів: *1* — β-ЦД-$(Ак)_{16}$; *2* — ЕГДМА; *3* — МІП (зразок 2 з табл. 1).

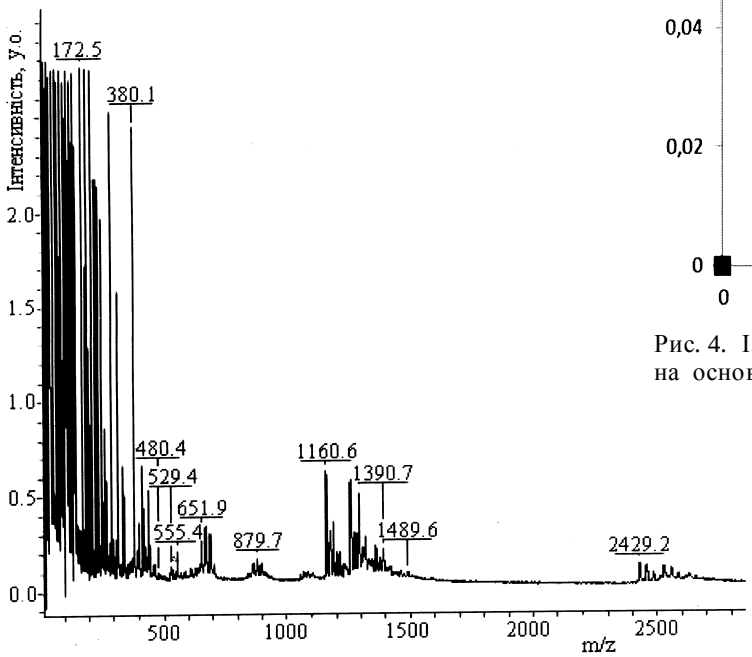


Рис. 3. Спектр MALDI ToF зразка β-ЦД-$(Ак)_7$.

зка 3 подібний до спектру зразка 4, а спектр зразка 5 подібний до спектру полімеру, зшитого на основі ЕДМА (зразок 4). В ІЧ-спектрі полімеру на основі β-ЦД і 2,4-ТДІ, як зшиваючого агента, характерні смуги поглинання, що відносяться до уретанового фрагмента: $\nu_{C=O} = 1700$, $\delta_{NH} = 1540$, $\nu_{NH} + \nu_{OH} = 3360$ см$^{-1}$.

ПМР-спектр у розчині диметилсульфоксиду знімали для акрилатного мономеру β-ЦД-$(Ак)_{16}$. У спектрі присутні зсуви, характерні як для протонів β-ЦД, так і для протонів HC=CH.

Мас-спектр MALDI ToF знімався для мономерів β-ЦД-$(Ак)_7$ та β-ЦД-$(Ак)_{16}$ з використанням матриці 2,5-дигідроксибензойної кислоти. На спектрах присутні йони із значеннями *m/z* 1161—1490, що відповідають різним ступеням заміщення ОН-груп у β-ЦД, а також йони з *m/z* 2400—2600. Можна припустити, що це можуть бути молекули, які димеризувалися під час синтезу (рис. 3). Слід зауважити, що β-ЦД-$(Ак)_{16}$ значно гірше співкристалізується із матрицею і, як наслідок, спостерігається менша інтенсивність піків.

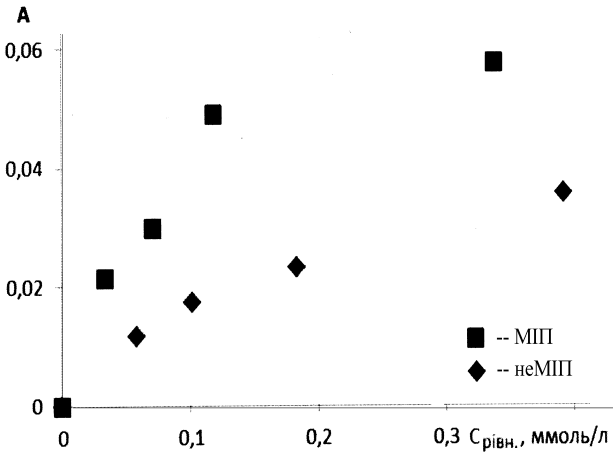


Рис. 4. Ізотерма адсорбції бісфенолу А полімерами на основі β-ЦД-ТДІ для зразка 10 (див. табл. 1).

Сорбційну ємність синтезованих МІП розраховували за формулою:

$$A = \frac{C_{адс} \cdot V_{роб}}{m_{сорб}},$$

де $C_{адс}$ — концентрація адсорбованого бісфенолу А; $V_{роб}$ — об'єм робочого розчину; m — маса сорбенту.

Для обробки даних сорбції будувались ізотерми адсорбції в координатах A—$C_{рівн}$ та ($A/C_{рівн}$; $C_{рівн}$), де $C_{рівн}$ — рівноважна концентрація бісфенолу (рис. 4).

Як видно з наведених в табл. 2 даних, молекулярний імпринтинг у переважній більшості підвищує сорбційні характеристики полімеру. У зразку 5, який не містить фрагменти ЦД, ефективність імпринтингу низька, в той же час

Таблиця 2
Фактори імпринтингу полімерів

Зразок	Коефіцієнт розподілу (K)*			Фактор імпринтингу**
	неМІП	МІП	МІП, синтез у воді	
	синтез у ДМФА			
1	0.47	0.77	—	1.61
2	1.10	1.24	—	1.13
3	0.40	0.70	—	1.75
4	1.14	1.98	—	1.73
5	1.04	1.12	—	1.08
6	0.24	0.28	—	1.17
7	0.67	0.66	0.79	0.98/1.17
8	0.75	1.28	0.83	1.70/1.10
9	0.11	0.36	0.68	3.17/6.08
10	0.08	0.15	—	1.74

* K — перший коефіцієнт з рівняння лінійної регресії в координатах ($C_{рівн}$, А); ** фактор імпринтингу — відношення коефіцієнту розподілу МІП до неМІП.

присутність циклодекстринових макроциклів в інших зразках є визначальним фактором щодо їх здатності до імпринтингу. Це може свідчити про утворення комплексу включення при полімеризації МІП.

Найефективнішим і найбільш чутливим до імпринтингу сорбентом виявився МІП на основі β-ЦД-$(МАЛ)_8$ і МБАА. На даний момент не було виявлено певних тенденцій щодо впливу водного середовища на фактор імпринтингу.

ВИСНОВКИ. Таким чином, вивчення сорбції бісфенолу А полімерами на основі β-циклодекстрину показало, що імпринтовані полімери значно ефективніші за неімпринтовані при видаленні бісфенолу А з водного середовища. Слід підкреслити, що фактор імпринтингу для акрилат- і уретанвмісних ЦД-полімерів приблизно однаковий, але при цьому сорбційні характеристики ЦД-акрилатів вище.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы молекулярно-импринтированные полимеры на основе β-циклодекстрина и 2,4-толуилендиизоцианата, а также акрилоил-β-ЦД и малеата-β-ЦД, сополимеризованных с метакрилатами. В качестве темплата был использован бисфенол А. Проведено сравнение сорбционных характеристик полимеров и их способности к молекулярному импринтингу.

SUMMARY. A molecularly-imprinted polymers were synthesized using β-cyclodextrin (β-CD) and 2,4-toluene diisocyanate, acryloyl-β-CD, maleate-β-CD being copolymerized with methacrylates. As a template bisphenol A was applied. The sorption characteristics of polymers and their ability to molecular imprinting were compared.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Schecter A., Malik N., Haffner D. et al.* // Environmental Science & Technology. -2010. -**44**, № 24. -P. 9425—9430.
2. *Richter C.A., Birnbaum L.S.* // Reproductive Toxicology. -2007. -**24**, № 2. -P. 199—224.
3. *Zi-Xin Yang, Yong Chen, Yu Liu* // Carbohydrate Res. -2008. -**343**, № 14. -P. 2439—2442.
4. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. -М.: Химия, 1984.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 18.09.2012